

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

Avaliação de reagentes alternativos para substituição  
da cal em sistema de bombeamento de longa distância  
de polpa de minério de ferro

Autor: Ana Cristina Calil Ramos Bragança  
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Setembro/08

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Ana Cristina Calil Ramos Bragança

AVALIAÇÃO DE REAGENTES ALTERNATIVOS PARA  
SUBSTITUIÇÃO DA CAL EM SISTEMA DE BOMBEAMENTO DE  
LONGA DISTÂNCIA DE POLPA DE MINÉRIO DE FERRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Tecnologia Mineral  
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2008

À Deus,  
ao meu marido Adriano,  
aos meus filhos Vivian e André  
e aos meus pais Jessé e Beth.

## AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular, ao professor Paulo Brandão pela orientação.

À Samarco Mineração, na pessoa do gerente do Mineroduto José Carlos Mariano de Souza, pelo apoio e viabilização deste trabalho.

À colega engenheira de processo da Gerência de Mineroduto da Samarco Mineração, Tatiana Alves da Silva, pelo incentivo e pela participação no desenvolvimento das idéias.

Aos laboratoristas da Gerência de Mineroduto da Samarco Mineração, Nathan, Edna, Hugo e Welson, pela colaboração na elaboração e realização dos testes em laboratório.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE NOTAÇÕES.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	4
3.2 TEORIA DLVO .....	9
3.3 MECANISMOS DE AGREGAÇÃO .....	13
3.3.1 Coagulação.....	14
3.3.2 Floculação .....	15
3.3.3 Mancha Eletrostática.....	18
3.3.4 Mecanismos Combinados .....	19
3.4 MECANISMOS DE DISPERSÃO .....	19
3.5 REOLOGIA .....	21
3.5.1 Modelos Reológicos .....	21
3.5.2 Aspectos Reológicos Estruturais .....	25
3.6 SEDIMENTAÇÃO .....	27
3.6.1 Velocidade de Sedimentação .....	30
3.6.2 Clarificação da Água .....	31
3.7 REAGENTES .....	32
3.7.1 Cal.....	32
3.7.2 Sais Quaternários de Amônio .....	33
3.7.3 Carboximetilcelulose .....	36
3.7.4 Amido .....	38
<b>CAPÍTULO 4. METODOLOGIA.....</b>	<b>41</b>
4.1 OBTENÇÃO DE AMOSTRA R.O.M.....	42
4.2 OBTENÇÃO DE CONCENTRADO.....	43

4.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CONCENTRADO .....	46
4.4 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE REAGENTES DE BOMBEAMENTO.....	48
4.5 TESTES DE LABORATÓRIO .....	50
4.5.1 Caracterização do Concentrado .....	50
4.5.3 Teste de Sedimentação.....	51
4.5.4 Teste de Reologia.....	51
4.5.5 Teste de Penetração .....	52
4.5.6 Teste de Ângulo de Repouso .....	53
<b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
5.1 CARACTERÍSTICAS DO CONCENTRADO.....	55
5.2 CARACTERÍSTICAS DA POLPA .....	57
5.3 VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO E CLARIFICAÇÃO DA ÁGUA.....	59
5.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO .....	63
5.5 COMPACTAÇÃO DO SEDIMENTO.....	71
5.6 PROBABILIDADE DE FORMAÇÃO DE PLUG.....	72
<b>CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>73</b>
<b>CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO 8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....</b>	<b>76</b>
<b>CAPÍTULO 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>77</b>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
ANEXO A – RESULTADOS DOS TESTES DE SEDIMENTAÇÃO.....	85
ANEXO B – RESULTADOS DOS TESTES DE REOLOGIA.....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática da dupla camada elétrica (KIM, 1995).....	5
Figura 3.2 – Variação do potencial eletrostático com a distância da superfície da partícula. ....	7
Figura 3.3 – Eliminação da camada difusa da dupla camada elétrica. ....	8
Figura 3.4 – Curva de energia de interação em função da distância entre duas partículas. ....	11
Figura 3.5 – Compressão da dupla camada elétrica (KIM, 1995) .....	14
Figura 3.6 – Tipos de configuração de polímeros adsorvidos em partículas sólidas (KIRWAN, 2002). ....	16
Figura 3.7 – Formação de pontes (KISSA, 1999).....	17
Figura 3.8 – Mecanismo de mancha eletrostática (KIM, 1995). ....	18
Figura 3.9 – Métodos de estabilização (alterado segundo KISSA, 1999) .....	20
Figura 3.10 – Modelos reológicos: (1) Herschel-Bulkley; (2) Plástico de Bingham; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano; (5) Dilatante (STEFFE, 1992).. ....	23
Figura 3.11 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os modelos reológicos (1) Herschel-Bulkley ( $0 < n < 1$ ), (2) Plástico de Bingham, (3) Dilatante, (4) Pseudoplástico e (5) Newtoniano (STEFFE, 1992). ....	24
Figura 3.12 – Etapas do teste em provetas e regiões formadas durante a sedimentação (LUZ <i>et al.</i> , 2004). ....	28
Figura 3.13 - Curva de sedimentação. ....	29
Figura 3.14 – Cátion quaternário de amônio (WIKIPÉDIA, 2006).....	33
Figura 3.15 – Formação do monômero de PoliDADMAC.....	34
Figura 3.16 – Polímero de dialildimetilamônio.....	35
Figura 3.17 – Síntese do copolímero epicloridrina-dimetilamina (Epi/DMA).....	35
Figura 3.18 – Estrutura da celulose (CHAPLIN, 2006). ....	36
Figura 3.19 – Estrutura da carboximetilcelulose (CHAPLIN, 2006). ....	37
Figura 3.20 - Estrutura da amilose (CHAPLIN, 2006).....	39
Figura 3.21 - Estrutura parcial da amilopectina (CHAPLIN, 2006).....	40
Figura 4.1 – Fluxograma das principais etapas de preparação da amostra R.O.M.....	44

Figura 4.2 – Fluxograma das principais etapas de preparação da amostra de concentrado.....	47
Figura 4.3 – Referência para classificação da água sobrenadante do teste de sedimentação de amostras de concentrado: (a) ótima (turbidez $\approx$ 100NTU); (b) boa (turbidez $\approx$ 600NTU); (c) ruim (turbidez $\approx$ 1500NTU) e (d) péssima (turbidez $\approx$ 400.000NTU).....	51
Figura 4.4 – Foto do aparato para teste de penetração.....	52
Figura 4.5 – Desenho esquemático da montagem para teste de ângulo de repouso.....	53
Figura 4.6 – Desenhos esquemáticos de possíveis resultados do teste de ângulo de repouso: (a) ocorrência de <i>plug</i> ; (b) ausência de <i>plug</i> .....	54



## LISTA DE TABELAS

Tabela IV.5 – Principais coagulantes inorgânicos e respectivas faixas de pH ótimas para aplicação..	15
Tabela III.1 – Fluidos de comportamento newtoniano, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham como casos especiais do modelo de Herschel-Bulkley.....	22
Tabela IV.1 – Composição da amostra de minério (R.O.M.).....	42
Tabela IV.2 – Qualidade das frentes de lavra amostradas.....	42
Tabela IV.3 – Qualidade estimada para o concentrado final.....	43
Tabela IV.4 – Dosagem de reagente de bombeamento em cada balde.....	48
Tabela V.1 – Composição mineralógica do concentrado em %.....	55
Tabela V.2 – Composição química do concentrado em %.....	55
Tabela V.3 – Comparação entre a qualidade obtida e a qualidade estimada para o concentrado.....	56
Tabela V.4 – Área superficial específica e densidade das amostras de concentrado. ....	56
Tabela V.5 – Distribuição granulométrica das amostras de concentrado.....	57
Tabela V.6 – Concentração mássica das amostras de polpa depois de agitar (DA).....	58
Tabela V.7 – pH das amostras de polpa antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA).	58
Tabela V.8 – Velocidade inicial de sedimentação das amostras de concentrado antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA), em centímetros por segundo.....	60
Tabela V.9 – Clarificação da água sobrenadante após os testes de sedimentação realizados com as amostras de concentrado antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA).....	60
Tabela V.10 – Parâmetros reológicos do Teste 1 (PoliDADMAC). ....	65
Tabela V.11 – Parâmetros reológicos do Teste 2 (Epi/DMA).....	66
Tabela V.12 – Parâmetros reológicos do Teste 3 (amido).....	67
Tabela V.13 – Parâmetros reológicos do Teste 4 (CMC).....	68
Tabela V.14 – Viscosidade aparente das amostras de concentrado para a taxa de cisalhamento de $350\text{s}^{-1}$ , na temperatura de $30^{\circ}\text{C}$ , antes de agitar (AA) e após 3 horas de agitação (DA), em milipascal x segundo.....	69
Tabela V.15 – Compactação das amostras de concentrado antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA) em termos de peso necessário para penetração total, em gramas... 71	71

Tabela V.16 – Valores dos parâmetros a e b medidos nos testes de ângulo de repouso das amostras de concentrado, em centímetros. ....	72
Tabela A.1 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 1 (PoliDADMAC) antes do período de agitação. ....	86
Tabela A.2 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 1 (PoliDADMAC) após o período de agitação. ....	87
Tabela A.3 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 2 (Epi/DMA) antes do período de agitação. ....	88
Tabela A.4 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 2 (Epi/DMA) após o período de agitação. ....	89
Tabela A.5 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 3 (amido) antes do período de agitação. ....	90
Tabela A.6 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 3 (amido) após o período de agitação. ....	91
Tabela A.7 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 4 (CMC) antes do período de agitação. ....	92
Tabela A.8 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 4 (CMC) após o período de agitação. ....	93
Tabela B.1 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 1 (PoliDADMAC). ....	95
Tabela B.2 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 1 (PoliDADMAC). ....	96
Tabela B.3 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 2 (Epi/DMA). ....	97
Tabela B.4 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 2 (Epi/DMA). ....	98
Tabela B.5 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 3 (amido). ....	99
Tabela B.6 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 3 (amido). ....	100
Tabela B.7 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 4 (CMC). ....	101
Tabela B.8 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 4 (CMC). ....	102

## LISTA DE NOTAÇÕES

<i>a</i> :	Raio da partícula
<i>a</i> :	Parâmetro perpendicular do teste de ângulo de repouso
<i>A</i> :	Constante de Hamaker
<i>b</i> :	Parâmetro longitudinal do teste de ângulo de repouso
<i>B</i> :	Constante = $4,36 \times 10^{20} \text{A}^{-2} \text{s}^{-2}$
<i>e</i> :	Carga elementar = $1,06 \times 10^{-19} \text{C}$
<i>H</i> :	Distância mais curta entre duas partículas
<i>k</i> :	Constante de Boltzmann
<i>K</i> :	Comprimento recíproco de Debye-Hückel
<i>K'</i> :	Coefficiente de consistência
<i>M</i> :	Módulo
<i>n</i> :	Índice de comportamento de escoamento
<i>n<sub>o</sub></i> :	Concentração de íons na solução
<i>t</i> :	Tempo
<i>T</i> :	Temperatura
<i>V<sub>A</sub></i> :	Energia potencial de atração de van der Waals
<i>V<sub>ASS</sub></i> :	Energia potencial de atração hidrofóbica das cadeias orgânicas de coletores
<i>V<sub>EST</sub></i> :	Energia potencial de repulsão estérica
<i>V<sub>M</sub></i> :	Energia potencial magnética
<i>V<sub>R</sub></i> :	Energia potencial de interação da dupla camada elétrica
<i>V<sub>s</sub></i> :	Componente estrutural da energia potencial de interação total
<i>V<sub>s+</sub></i> :	Energia potencial repulsiva de hidratação
<i>V<sub>s-</sub></i> :	Energia potencial de atração hidrofóbica
<i>V<sub>T</sub></i> :	Energia potencial de interação total entre duas partículas
<i>x</i> :	Distância da superfície da partícula
<i>z</i> :	Carga elétrica

$\varepsilon$ :	Constante dielétrica
$\gamma$ :	Taxa de cisalhamento
$\eta$ :	Viscosidade aparente
$\eta_{PL}$ :	Viscosidade plástica
$\kappa$ :	Concentração de eletrólito
$\lambda$ :	parâmetro estrutural dependente do tempo
$\mu$ :	Viscosidade absoluta ou dinâmica
$\pi$ :	Constante = 3,1415926...
$\tau$ :	tensão de cisalhamento
$\tau_0$ :	tensão limite de cisalhamento
$\psi$ :	Potencial elétrico
$\psi_o$ :	Potencial elétrico na superfície
$\psi_d$ :	Potencial elétrico no plano de Stern
$\zeta$ :	Potencial zeta

%p/p: Concentração peso/peso

%p/v: Concentração peso/volume

## RESUMO

Duas grandes preocupações relacionadas a sistemas de bombeamento de polpa de longa distância são a formação de *plug*, ou obstrução, e a compactação do sedimento após as paradas. Estes problemas são evitados no Mineroduto Samarco através da adição de cal. Entretanto, a presença dos íons cálcio provoca incrustação dos tanques de armazenamento de polpa do sistema de bombeamento de concentrado e no circuito de água de processo na unidade de pelotização, além de degradação dos tecidos dos filtros no processo subsequente. Alguns reagentes alternativos foram testados com o objetivo de avaliar a possibilidade de substituição da cal como reagente de bombeamento. Dois coagulantes orgânicos – PoliDADMAC e Epi/DMA – e dois flocculantes – amido de mandioca e CMC– foram avaliados nas dosagens de 5g/t, 100g/t e 300g/t através de testes de reologia, sedimentação, penetração e ângulo de repouso. Verificou-se que, quando dosados a 300g/t, os coagulantes orgânicos afetam o comportamento reológico e a velocidade de sedimentação da polpa, além da clarificação da água após a sedimentação, de maneira semelhante à cal, de modo que podem substituí-la nesta condição. Dosagens mais baixas não provocam coagulação ou não mantêm a polpa coagulada com a agitação, sendo portanto consideradas insuficientes. As mudanças provocadas pelos flocculantes nas características da polpa não são satisfatórias, pois não minimizam a alta probabilidade de formação de “plug”. Concluiu-se que é necessária a alteração do estado de agregação das partículas ultrafinas e coloidais através do mecanismo de coagulação da polpa de minério de ferro transportada pelo Mineroduto Samarco a fim de se operar o sistema de maneira eficiente e com segurança.

## ABSTRACT

Two great concerns related to long-distance slurry pumping systems are plug formation, i.e. blockage, and sediment compaction upon shutdown. These problems are avoided in the Samarco Pipeline by adding lime. However, the presence of calcium ions generates scaling in the storage tanks of the concentrate pumping system and in the process water pumping system in the pelletizing unit. Moreover, the filter media is degraded in the subsequent process. Some alternative reagents were tested with the objective of evaluating the possibility of lime substitution as a transport reagent. Two organic coagulants – PolyDADMAC and Epi/DMA – and two flocculants – tapioca starch and CMC – were evaluated at dosages of 5g/t, 100g/t e 300g/t by performing rheology, settling, penetration and angle of repose tests. It was verified that a dosage of 300g/t of the organic coagulants affect the slurry rheological behavior and settling velocity, besides the water clarification after settling, in like-manner as lime, so that they can replace it at this condition. Lower dosages do not result in coagulation or do not maintain the slurry coagulated with agitation, therefore they were considered insufficient. The changes generated by the flocculants in the slurry characteristics are not satisfactory since they do not minimize the high probability of plug formation. It was concluded that the aggregation state of the ultrafine and colloidal particles of the iron ore slurry transported by the Samarco Pipeline must be changed by the coagulation mechanism in order to operate the system efficiently and safely.

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais sérios a ser evitado em um sistema de bombeamento de polpa de longa distância é a dificuldade de reinício de operação devido à obstrução da linha pelo próprio material e/ou compactação do material sedimentado de modo a impedir a repolpagem. Durante bombeamento, algumas condições de operação ou características da polpa determinam a probabilidade de obstrução, tais como velocidade, distribuição granulométrica das partículas, concentração de sólidos, etc. O controle destas variáveis permite a operação segura. Entretanto, a interrupção do bombeamento permite a sedimentação das partículas, podendo resultar em entupimento por deslizamento do material para as partes mais baixas dos trechos inclinados do mineroduto. A obstrução da linha pode dificultar ou até em impossibilitar o reinício de operação devido ao risco de rompimento durante as tentativas de se remover o *plug*. Além disso, pode haver compactação excessiva do sedimento, tornando a operação de reinício demasiadamente demorada devido à dificuldade de repolpagem. Ocorrendo os dois problemas simultaneamente, agrava-se significativamente a condição crítica da situação.

Atualmente, a fim de se evitar uma condição desfavorável para reinício de operação, adiciona-se cal à polpa transportada pelo mineroduto na forma de leite de cal. A adição deste reagente permite a alteração e o controle, através do pH, das características de bombeamento da polpa de minério de ferro. No entanto, há algumas desvantagens em sua utilização. Os tanques de armazenamento de polpa onde o reagente é adicionado apresentam incrustação. Ainda, no processo de filtragem, posterior ao transporte da polpa, observa-se degradação dos tecidos dos filtros além de incrustação das tubulações de água de processo.

Neste trabalho de pesquisa estuda-se a adição de diferentes reagentes à polpa de minério de ferro com o objetivo de identificar o mecanismo de ação responsável por provocar o efeito desejado no mineroduto, isto é, minimizar a probabilidade de obstrução após as paradas e reduzir a compactidade do material sedimentado, garantindo a repolpagem.

A seleção dos reagentes foi feita com base nos mecanismos de agregação, levando-se em consideração a compatibilidade em relação aos reagentes já presentes no concentrado, a interferência em etapas subseqüentes do processamento, a integridade do mineroduto (corrosão), os aspectos ambientais e a qualidade do produto final. Quatro reagentes foram selecionados para testar os mecanismos, sendo dois coagulantes e dois floculantes: os sais quaternários de amônio poli-cloretodialildimetilamônio (PoliDADMAC) e epiclорidrinadimetilamina (Epi/DMA) são coagulantes orgânicos; os floculantes amido de mandioca e carboximetilcelulose (CMC) são polímeros naturais.



## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo geral a proposição de um ou mais reagentes substitutos da cal como reagente de bombeamento de concentrado de minério de ferro em sistemas de longa distância.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

A fim de se propor um reagente alternativo para adequação das características da polpa de minério de ferro transportada por mineroduto, é fundamental atingir os seguintes objetivos específicos:

- confirmar o mecanismo de ação da cal no sistema polpa de minério de ferro;
- verificar se o efeito de coagulantes orgânicos é semelhante ao obtido através da adição de cal na polpa de minério de ferro transportada pelo mineroduto;
- avaliar a possibilidade de utilização de floculantes como reagentes alternativos para a cal no bombeamento de polpa;
- confirmar a necessidade de agregação do sistema para a obtenção de características da polpa de minério de ferro necessárias ao reinício seguro e eficiente do mineroduto.

### CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Grande parte das substâncias adquire carga elétrica superficial quando em contato com um meio polar. Segundo SHAW (1992), os possíveis mecanismos de criação destas cargas são os de ionização, dissolução ou adsorção de íons. Oxi-minerais, tais como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sofrem reações de hidrólise quando expostos em meio aquoso. A carga da superfície destes minerais é atribuída à dissociação anfotérica, de acordo com as Equações 3.1-a e 3.1-b (ARAÚJO *et al*, 1990)



onde M representa os cátions metálicos presentes na superfície dos óxidos.

A superfície da hematita se torna mais negativa com o aumento de pH (acima do ponto isoelétrico). JONES *et al* (1994) atribuíram este fato à ligação dos ânions hidroxila à superfície. Este pode ser um fator contributivo, pois através de espectroscopia de infravermelho foi possível identificar além dos grupos hidroxila na superfície, moléculas de água ligadas à superfície da hematita por hidratação (ROCHESTER e TOPHAM, 1979; LORENZELLI *et al*, 1980). Por este motivo, muitos autores descrevem a formação de carga na superfície via reações de transferência de próton da hidroxila superficial e de grupos de água (DRZYMALA e FUERSTENAU, 1987; JONES *et al*, 1998).

No caso de óxidos e hidróxidos mais solúveis, pode ocorrer também a dissociação não-estequiométrica de seus componentes. Estes componentes, quando estão em forma iônica na solução, podem reagir e formar hidroxocomplexos e reagir novamente com a superfície, originando assim outro mecanismo de geração de carga (BRANDÃO, 2002).

A carga superficial influencia a distribuição dos íons no meio polar, de modo que as partículas sólidas ficam rodeadas por uma nuvem de íons. Íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície e íons de carga de mesmo sinal (co-íons) são repelidos para mais longe da superfície, garantindo a eletroneutralidade da suspensão. A teoria da dupla camada elétrica descreve a distribuição dos íons e, portanto, a intensidade dos potenciais elétricos gerados pela superfície carregada (SHAW, 1992).

Considera-se que a dupla camada elétrica seja constituída de duas regiões: uma camada externa difusa conhecida como camada de Gouy-Chapman e uma camada interna compacta conhecida como camada de Stern. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática da dupla camada elétrica.

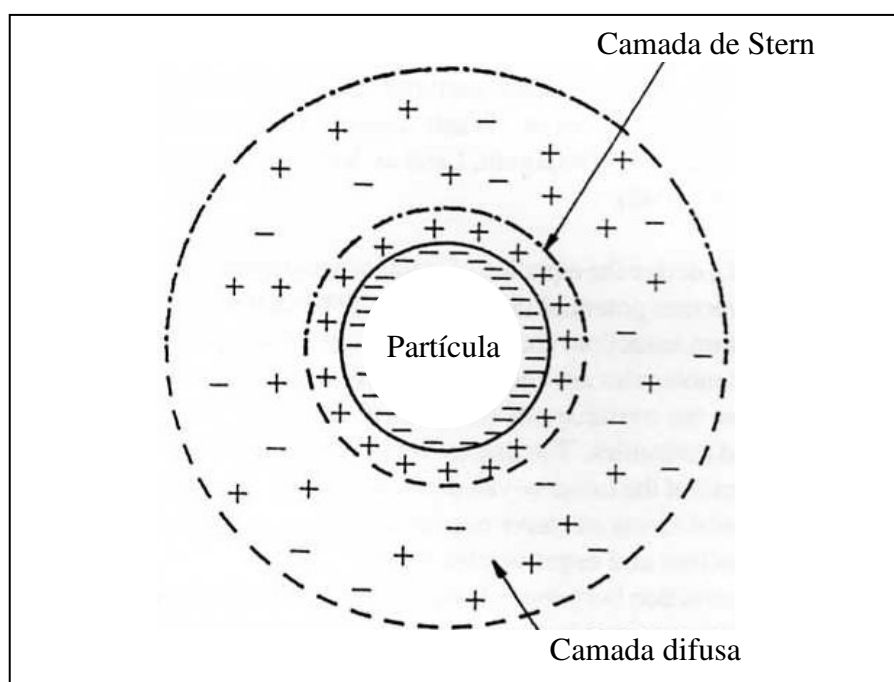


Figura 3.1 – Representação esquemática da dupla camada elétrica (KIM, 1995).

O modelo desenvolvido por Gouy e Chapman fornece uma descrição quantitativa simples da distribuição de íons na camada difusa, de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. Segundo SHAW (1992), este modelo baseia-se nos seguintes critérios: (i) a superfície é plana, infinita e com cargas elétricas distribuídas uniformemente; (ii) os íons são cargas pontuais localizadas segundo a distribuição de

Boltzmann; (iii) o solvente possui o mesmo valor de constante dielétrica  $\epsilon$  por toda a camada difusa; (iv) o eletrólito é isolado e simétrico, de carga  $z$ .

Segundo o modelo proposto por Stern, um plano separa as camadas interna e externa. A camada interna constitui-se de íons ligados à superfície por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals fortes o suficiente para superar o movimento térmico e manter os íons relativamente imóveis. Estes íons são considerados cargas pontuais incapazes de se aproximarem da superfície além de uma distância de cerca de um raio de íon hidratado. Para a camada externa, Stern incorpora a teoria de Gouy-Chapman (ZHOU *et al*, 2002).

A Figura 3.2 mostra a distribuição de potencial elétrico ( $\psi$ ) em função da distância ( $x$ ) da superfície da partícula. Há um decréscimo linear a partir de um valor de potencial da superfície ( $\psi_0$ ) até um valor de potencial no plano de Stern ( $\psi_d$ ) descrito pela isoterma de adsorção tipo Langmuir e um decréscimo exponencial de  $\psi_d$  até próximo de zero na camada difusa, descrito pela Equação 3.2,

$$\psi = \psi_d \exp(-Kx) \quad (3.2)$$

onde  $K$  é o comprimento recíproco de Debye-Hückel, de acordo com a Equação 3.3.

$$K = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 n_{io}} \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3,  $z$  corresponde à carga elétrica dos íons,  $n_o$  a concentração dos íons na solução,  $T$  à temperatura e  $\pi$ ,  $e$ ,  $\epsilon$  e  $k$  são constantes.

Em superfícies intensamente carregadas, o potencial decresce a uma taxa maior do que exponencial (SHAW, 1992).

A espessura característica da dupla camada ( $K^{-1}$ ) é drasticamente influenciada por  $n_o$ . Quanto maior for a concentração dos íons na solução, menor a espessura característica e, logo, mais compacta a dupla camada elétrica.

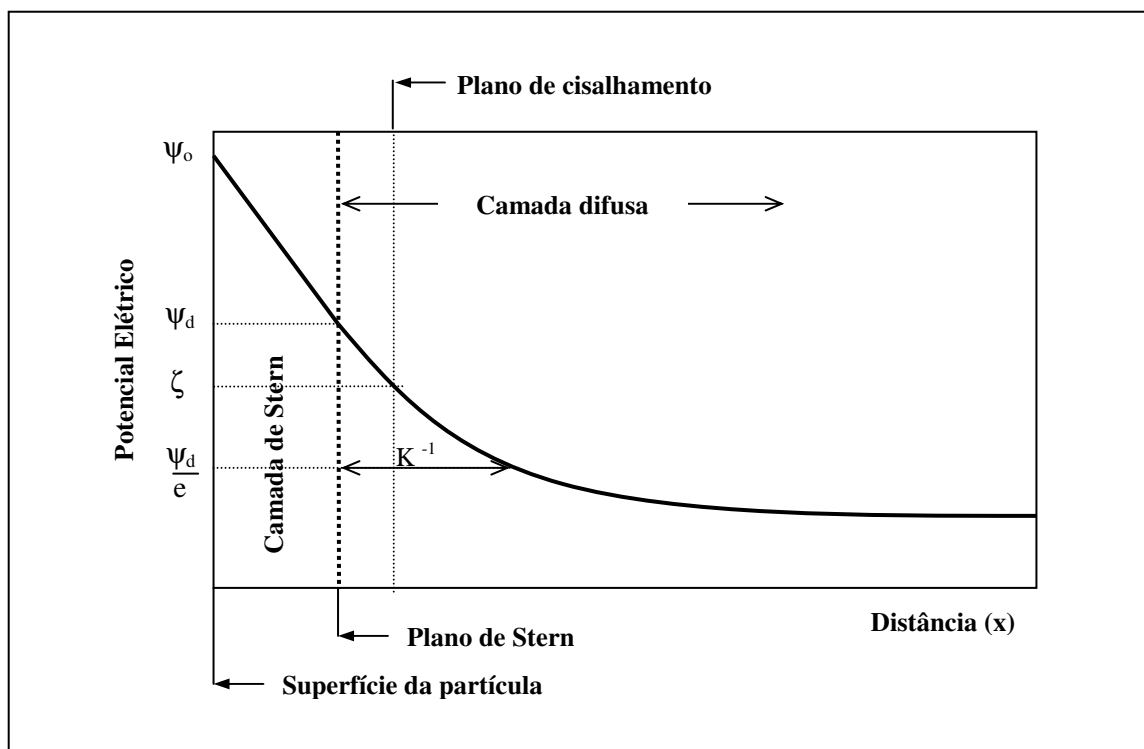


Figura 3.2 – Variação do potencial eletrostático com a distância da superfície da partícula.

Em uma condição dinâmica, de movimento relativo entre as partículas e o meio, a camada difusa é rompida em um plano denominado plano de cisalhamento. O potencial neste plano é conhecido como potencial zeta ( $\zeta$ ) ou potencial eletrocinético. A localização exata deste plano não é conhecida, mas considera-se que seja muito próxima do plano de Stern. A importância do potencial zeta está no fato de poder ser medido experimentalmente e, em muitos casos, servir como uma boa aproximação do potencial de superfície imensurável (KIM, 1995). Além dos íons na camada de Stern, é possível que uma pequena quantidade de solvente esteja ligada à superfície carregada da partícula e assim forme parte do potencial zeta medido. Por estas razões, o potencial zeta é geralmente um pouco menor que o potencial de Stern (STUMM, 1992). Segundo SHAW (1992), as diferenças tornam-se claramente pronunciadas em casos de potenciais elevados e alta força iônica.

A presença de certos tipos de íons na solução provoca mudanças nos valores de potencial zeta, devido à adsorção específica na camada de Stern. Estes íons são denominados íons determinadores de potencial (idp). Dependendo da sua concentração pode haver uma reversão do potencial zeta ou a anulação deste, quando é atingido o ponto de carga zero (PCZ). Nesta condição, mostrada na Figura 3.3, a região difusa da dupla camada elétrica deixa de existir.

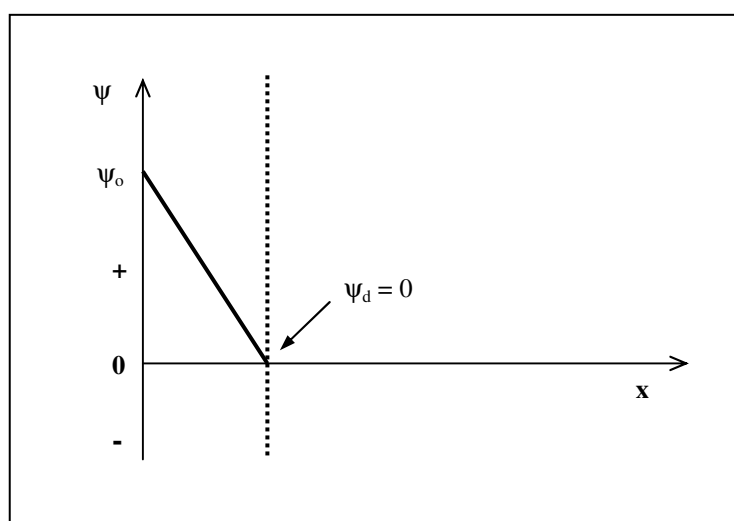


Figura 3.3 – Eliminação da camada difusa da dupla camada elétrica.

Em alguns casos é possível estimar o potencial da superfície ( $\psi_0$ ) a partir do conhecimento do PCZ e da concentração de íons determinadores de potencial na solução através da Equação de Nernst. No entanto, para óxidos isto não é possível. Estes não obedecem à equação de Nernst devido à presença de grupos hidroxila na superfície e à maneira como eles afetam o comportamento da carga superficial.

Mesmo quando o potencial da superfície pode ser estimado, é a carga superficial aparente da partícula e a distribuição de íons próximo à superfície que determinam a maneira como as partículas discretas interagem. Estas são propriedades importantes na medida em que indicam a tendência das partículas se agregarem, como será descrito posteriormente.

Grahame refinou o modelo de Stern desenvolvendo um modelo que distingue dois planos de adsorção: o plano externo de Helmholtz, indicando a menor distância que um íon hidratado pode se aproximar da superfície da partícula em solução, e o plano interno de Helmholtz, que indica os centros dos íons não hidratados adsorvidos especificamente na superfície sólida (KISSA, 1999). Além disto, o modelo refinado considera que a carga superficial não é distribuída uniformemente, mas está localizada em sítios discretos da superfície, afetando os íons adsorvidos no plano interno de Helmholtz e rearranjando a carga superficial na vizinhança (SHAW, 1992).

### 3.2 TEORIA DLVO

Derjaguin juntamente com Landau e Verwey juntamente com Overbeek foram os primeiros a desenvolverem paralelamente uma teoria quantitativa, conhecida como teoria DLVO, para descrever a interação total entre partículas em função da separação entre elas. A teoria simplesmente assume que a energia potencial de interação total  $V_T$  entre duas partículas é a soma da energia de interação da dupla camada elétrica  $V_R$  e da energia de atração de van der Waals  $V_A$  (ZHOU *et al*, 2002).

A expressão geral para a energia de interação  $V_R$  resultante da superposição das camadas difusas da dupla camada elétrica ao redor de duas partículas esféricas idênticas é bastante complexa. Uma expressão relativamente simples e que oferece uma boa aproximação para o valor de  $V_R$  foi dada por REERINK & OVERBEEK (1954), de acordo com a Equação 3.4,

$$V_R = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp(-\kappa H) \quad (3.4)$$

onde  $H$  é a distância mais curta entre esferas de raio  $a$ ,  $k$  a concentração de eletrólitos,  $z$  a carga elétrica do contra-íon,  $T$  a temperatura e  $B$ , e  $\epsilon$  constantes.  $\gamma'$  é dado pela Equação 3.5.

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_d/2kT) - 1}{\exp(ze\psi_d/2kT) + 1} \quad (3.5)$$

A energia de interação  $V_R$  pode ser repulsiva ou atrativa, dependendo do potencial no plano de Stern das partículas envolvidas. Em três situações  $V_R$  será atrativa: (i) partículas com  $\psi_d$  de sinal diferente, (ii) uma das partículas com  $\psi_d$  igual a zero e (iii) partículas separadas por uma pequena distância com  $\psi_d$  de mesmo sinal, porém com magnitudes diferentes. De outro modo, haverá repulsão.

A energia de atração intermolecular  $V_A$  tem alcance muito curto, sendo inversamente proporcional à distância entre as moléculas. A energia de atração entre conjuntos de moléculas (micropartículas) decresce muito mais rapidamente do que entre moléculas individuais.

Para o caso de duas esferas idênticas de raio  $a$  (no vácuo) separadas por não mais que 10nm a 20nm, e com  $H \ll a$ , a energia de atração  $V_A$  será dada pela Equação 3.6.

$$V_A = -\frac{Aa}{12H} \quad (3.6)$$

O valor da constante de Hamaker  $A$  depende da natureza do material que constitui as partículas, principalmente do número de átomos por unidade de volume e da polarizabilidade. A existência de um meio de dispersão líquido entre as partículas diminui bastante a energia de atração. Assim, deve-se utilizar a constante de Hamaker efetiva, calculada através da Equação 3.7,

$$A = \left( \sqrt{A_2} - \sqrt{A_1} \right)^2 \quad (3.7)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se ao meio e às partículas respectivamente. Através da Equação 3.7, observa-se que a atração entre as partículas será mais fraca quando as partículas e o meio de dispersão forem semelhantes quimicamente.



De acordo com a teoria DLVO, a energia total de interação é obtida pela Equação 3.8.

$$V_T = V_A + V_R \quad (3.8)$$

ou

$$V_T = -\frac{aA}{12H} + \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp(-\kappa H)$$

O caráter geral da curva resultante de energia potencial versus distância pode ser deduzido a partir das propriedades das duas forças (SHAW, 1992). A energia de atração diminui com o inverso da separação  $H$  enquanto a de repulsão diminui exponencialmente com  $H$ . Portanto, a interação total é dominada pela interação de van der Waals para distâncias longas e curtas e em distâncias intermediárias a repulsão da dupla camada elétrica predomina (ZHOU *et al*, 2002).

A Figura 3.4 mostra um exemplo típico de energia de interação quando duas partículas se aproximam, de acordo com a teoria DLVO, expressa pela Equação 3.8.

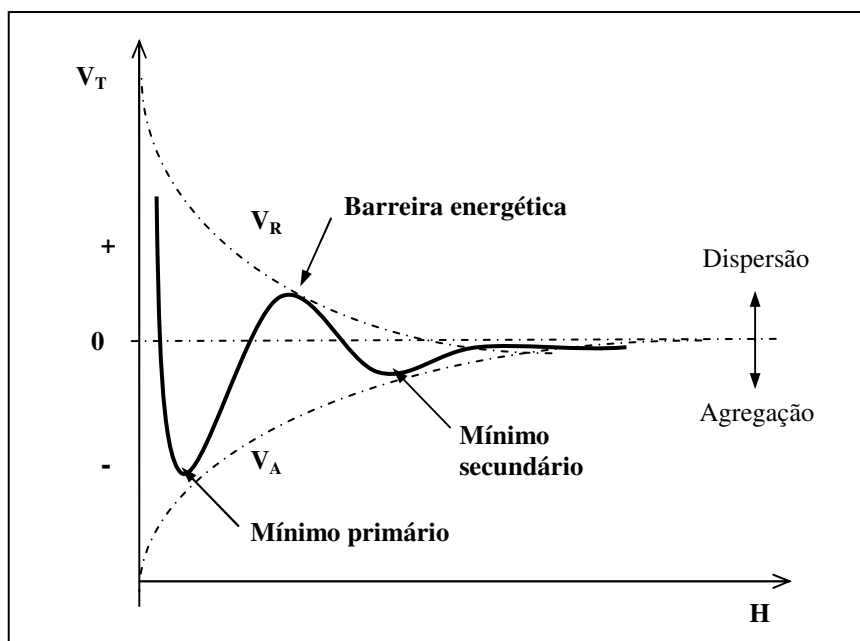


Figura 3.4 – Curva de energia de interação em função da distância entre duas partículas.

O mínimo apresentado pela curva  $V_T$  na Figura 3.4 a uma distância muito pequena entre as partículas é denominado mínimo primário. O sistema é dito instável: assim que as partículas se aproximam suficientemente, se agregam. Normalmente, a agregação é irreversível. A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão de Born (ou *hard core repulsion*) que as partículas experimentam quando suas nuvens eletrônicas virtualmente se tocam.

No mínimo secundário, localizado a uma distância intermediária entre as partículas, há uma agregação mais fraca, facilmente desfeita por agitação moderada, causando redispersão do sistema. Ocorre geralmente em soluções eletrolíticas concentradas e/ou com partículas relativamente mais grosseiras (LINS, 2000).

Para haver agregação no mínimo primário, as partículas elas devem superar a barreira energética repulsiva. Uma barreira de energia suficientemente alta é capaz de efetivamente impedir as partículas de alcançarem o mínimo primário. Isto é, se a barreira for intransponível pela energia térmica fornecida ao sistema, as partículas permanecem dispersas e o sistema estável. A altura desta barreira depende da força iônica do sistema e do potencial zeta. Quanto maior a concentração de eletrólitos, i.e., da força iônica da solução, menor a barreira de energia devido à compressão da espessura da dupla camada elétrica. De outro modo, a altura da barreira diminui através da redução de cargas nas partículas.

A teoria DLVO foi validada por experimentos em determinadas condições, mas em alguns casos ficou evidenciada a possibilidade de existência de forças adicionais não previstas pela teoria clássica. A inclusão da energia devida a essas forças estruturais, assim referidas na literatura em alusão ao ordenamento das moléculas de água na superfície das partículas, resulta na teoria DLVO estendida ou X-DLVO. Esta pode envolver outros componentes na energia total de interação entre as partículas, além das forças estruturais, como mostra a Equação 3.9.

$$V_T = (V_A + V_R) + V_S + V_{Ass} + V_{Est} + V_M + \dots \quad (3.9)$$

O componente estrutural  $V_S$  pode ser devido a forças repulsivas de hidratação ( $V_{S+}$ ) ou a forças atrativas hidrofóbicas ( $V_{S-}$ ).  $V_{S+}$  resulta de mudanças na estrutura da água induzidas por superfícies hidrofílicas hidratadas ou por íons hidratados na vizinhança da superfície das partículas.  $V_{S-}$  decorre da repelência da água, que induz partículas hidrofóbicas a se agregarem, devido a uma estruturação diferenciada da água na vizinhança das partículas.

$V_{Ass}$  designa a atração hidrofóbica das cadeias orgânicas dos coletores adsorvidos na partícula. Neste caso, quando as partículas são hidrofobizadas por coletores, tem-se o efeito de  $V_{S-}$  antes do contato das cadeias orgânicas e de  $V_{Ass}$  reforçando a atração de curto alcance. Para partículas naturalmente hidrofóbicas há apenas o efeito do componente  $V_{S-}$ , de alcance médio (LINS, 2000).

O efeito estérico de repulsão, representado por  $V_{Est}$ , decorre da interação entre as partes externas de polímeros adsorvidos. Duas partículas altamente envolvidas por estes polímeros não conseguem se aproximar o suficiente para que ocorra atração, devido ao impedimento causado pela espessura do adsorvato. O efeito de repulsão só ocorre se as extremidades das moléculas adsorvidas orientadas para a solução tiverem caráter hidrofílico. De outro modo, pode haver atração por ligações de van der Waals (BRANDÃO, 2002).

O componente  $V_M$  expressa a interação originária de forças magnéticas entre partículas com suscetibilidade magnética relativamente elevada, como a magnetita.

### 3.3 MECANISMOS DE AGREGAÇÃO

A agregação de partículas provocada pela desestabilização de uma suspensão pode ocorrer através alguns mecanismos básicos: coagulação por compressão da dupla camada elétrica ou neutralização de cargas, floculação e mancha eletrostática. Estes mecanismos são descritos a seguir.

### 3.3.1 Coagulação

Quando a interação entre as partículas é puramente eletrostática, um aumento da força iônica da suspensão resulta em compressão da espessura da camada difusa e, logo, redução da repulsão entre as partículas, como mostra a Figura 3.5. Coagulantes que atuam por este mecanismo são normalmente denominados eletrólitos indiferentes uma vez que o íon não adsorve na superfície da partícula, apenas aumenta a força iônica do sistema.

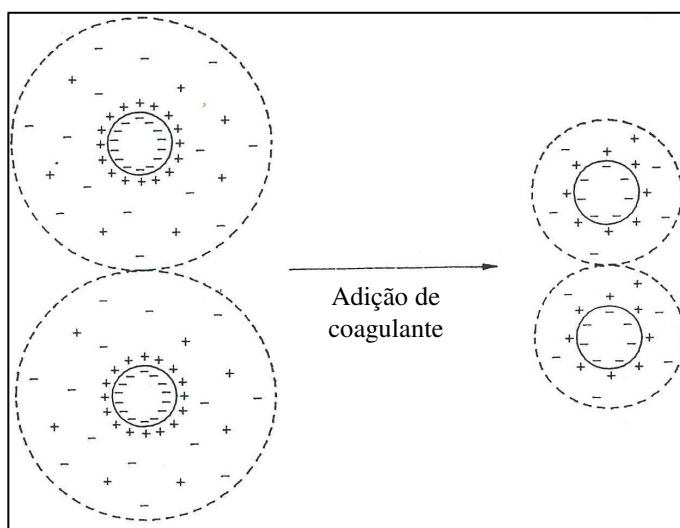


Figura 3.5 – Compressão da dupla camada elétrica (KIM, 1995)

A coagulação por este mecanismo não é prática, pois requer uma grande quantidade de sais. Entretanto, a eficiência da coagulação pode melhorar significativamente através da adição de contra-íons com carga elevada, tais como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Estes íons adsorvem na superfície das partículas carregadas negativamente e reduzem o potencial superficial, diminuindo a barreira energética entre as duas partículas (KIM, 1995).

A regra de Schulze-Hardy afirma que a concentração de eletrólito necessária para induzir a coagulação em um sistema estabilizado de partículas carregadas é inversamente proporcional à valência do contra-íon (HUNTER, 1994). A natureza do contra-íon, a carga do co-íon e a natureza e concentração do solvente exercem pouca

influência. Com relação ao primeiro fator, tem-se, geralmente, que quanto maior o contra-íon, menor o raio de hidratação e, logo, o contra-íon pode se aproximar mais da superfície da partícula. Desta maneira, contra-íons maiores possuem um efeito desestabilizador maior do que contra-íons menores, pois estes possuem maior raio de hidratação (VERRAL, WARWICK e FAIRHURST, 1999).

Os principais coagulantes inorgânicos utilizados em aplicações industriais são à base de  $\text{Fe}^{+3}$  ou  $\text{Al}^{+3}$ . Dentre eles, pode-se citar o polihidroxicloreto de alumínio (PAC), o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o sulfato férrico. A Tabela IV.5 mostra a faixa ótima de pH destes e de outros coagulantes.

A alcalinidade da água é importante na coagulação, pois, normalmente, os coagulantes inorgânicos atuam como ácidos em solução. A redução de alcalinidade provoca a redução de pH, tornando frequentemente necessária a adição de alcalinizantes (PAVANELLI, 2001). Os principais auxiliares de coagulação são o óxido e o hidróxido de cálcio, o bicarbonato, o carbonato e o hidróxido de sódio.

Tabela IV.5 – Principais coagulantes inorgânicos e respectivas faixas de pH ótimas para aplicação.

Coagulante	Fórmula	Faixa de pH
polihidroxicloreto de alumínio	$[\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{(3n-m)}]_x$	6,5 – 7,3
sulfato de alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.n\text{H}_2\text{O}$ (n=14-18)	4,5 – 7,5
sulfato férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3.3\text{H}_2\text{O}$	6,0 – 7,5
cloreto férrico	$\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$	6,0 – 7,5

### 3.3.2 Floculação

A floculação é um processo de agregação caracterizado pela ação de um agente de ligação, normalmente um polímero de alto peso molecular que une fisicamente partículas primárias através de pontes (LA MER e HEALY, 1963). Este processo pode

ser descrito em duas etapas principais: adsorção do polímero na superfície das partículas e agregação das partículas formando flocos.

A adsorção de polímeros pode ser ilustrada como na Figura 3.6. As possíveis configurações que os segmentos das cadeias de um polímero podem assumir quando em contato com partículas sólidas são estirada, alça e cauda (SUEYOSHI, 1994 e LUCKHAM e ROSSI, 1999). A configuração estirada caracteriza-se como uma série de segmentos consecutivos em contato com a superfície. A configuração do tipo alça consiste de segmentos em contato apenas com o meio líquido, delimitada pelas configurações do tipo estirada, enquanto que a do tipo cauda é a terminação delimitada pelo segmento com configuração do tipo alça e com movimentação livre na solução (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

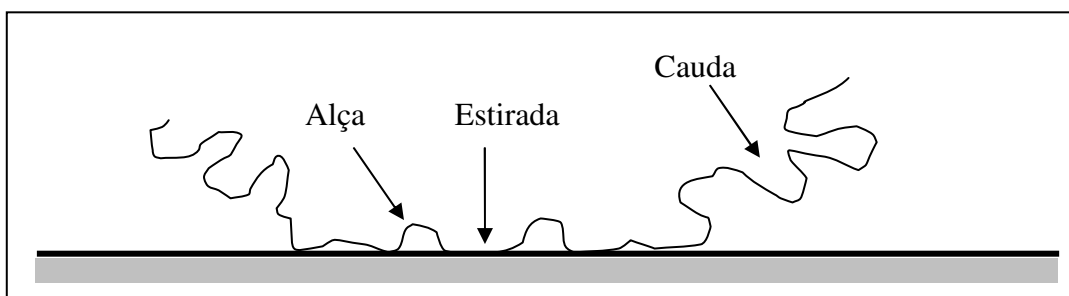


Figura 3.6 – Tipos de configuração de polímeros adsorvidos em partículas sólidas (KIRWAN, 2002).

A adsorção em um substrato é normalmente atribuída a interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio. Polieletrólitos catiônicos e aniônicos adsorvem em partículas de carga oposta resultando em neutralização de cargas enquanto polímeros não iônicos são adsorvidos por ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila do substrato.

Geralmente, os processos de adsorção são rápidos e, enquanto as ligações individuais são relativamente fracas, o grande número de ligações leva a uma ligação global forte. Segundo KITCHENER (1972) a adsorção de floculante é virtualmente irreversível, pois considera a dessorção um processo em que todos os segmentos se desligam simultaneamente.

A segunda etapa do processo de floculação é a formação de agregados que ocorre através de pontes, como ilustrado na Figura 3.7.

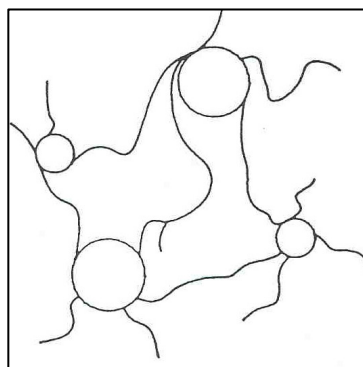


Figura 3.7 – Formação de pontes (KISSA, 1999)

O mecanismo de ponte assume que o polímero adsorvido na partícula projeta suas alças e caudas na fase aquosa de maneira a encontrar outra partícula. É necessário que a extensão das alças e caudas seja maior que a distância em que a repulsão entre partículas é efetiva (MAGDASSI e RODEL, 1996). Em altas concentrações, é possível que o polímero se adsorva completamente em partículas individuais, antes que ocorra a formação de pontes, e que a repulsão entre as cargas do polímero cause a dispersão das partículas. Deste modo, polímeros de baixo peso molecular normalmente atuam como dispersantes. Por outro lado, a dosagem excessiva de polímero pode levar a um processo de superfloculação em que grandes flocos independentes são formados (KIRWAN, 2002).

A floculação é um processo dinâmico e envolve adsorção de polímero e colisão entre partículas que resultam na formação e crescimento dos flocos. KISSA (1999) considera este processo reversível uma vez que há um equilíbrio entre crescimento e quebra dos flocos formados, por exemplo, por agitação vigorosa. SWIFT *et al* (2004) descobriram que o tamanho dos flocos aumenta rapidamente até um valor máximo e, então, diminui em uma taxa mais baixa do que a taxa inicial de agregação.

SOMASUNDARAN *et al* (1966), mostraram que a floculação também pode ocorrer através de interações laterais entre os grupos hidrofóbicos de duas cadeias poliméricas adsorvidas às superfícies de diferentes partículas sólidas.

### 3.3.3 Mancha Eletrostática

GREGORY (1973) propôs o mecanismo de mancha eletrostática em que não há necessidade de haver correspondência de um para um entre as cargas opostas na superfície da partícula e no polímero adsorvido para que ocorra agregação. Se a densidade de carga no polímero adsorvido for maior que a da superfície da partícula, a distribuição não uniforme do polímero resultará em manchas de cargas negativas e positivas, como mostra a Figura 3.8. Embora a partícula seja eletricamente neutra, as manchas carregadas de uma partícula podem atrair as manchas de carga oposta em outra partícula e assim por diante. Seria razoável admitir que a neutralização de cargas é dominante para polímeros de baixo peso molecular e que o mecanismo de mancha eletrostática prevalece para polímeros de alto peso molecular (KIM, 1995).

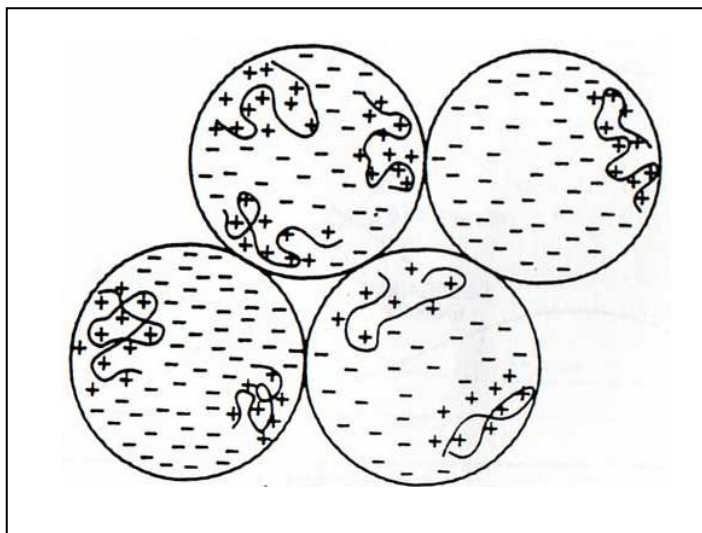


Figura 3.8 – Mecanismo de mancha eletrostática (KIM, 1995).



### 3.3.4 Mecanismos Combinados

Há uma controvérsia sobre o mecanismo de floculação quando polímeros de carga oposta à das partículas suspensas são utilizados para desestabilizar a suspensão. Neste caso, pode ocorrer uma combinação de mecanismos básicos. O polímero pode atuar primeiro como um coagulante, reduzindo a carga superficial das partículas por neutralização de cargas de tal modo que as partículas se aproximem o suficiente e as forças de van der Waals se tornem efetivas. Os segmentos estendidos das moléculas poliméricas podem, então, formar pontes (BLACK *et al.*, 1965). Entretanto, segundo MABIRE *et al* (1984), o mecanismo de pontes torna-se menos importante no caso de uma forte atração que leve à neutralização de cargas, pois as cadeias poliméricas podem não estar suficientemente estendidas para a solução a ponto de formarem pontes.

Outra possibilidade de combinação de mecanismos é a neutralização de cargas por um polímero iônico, o qual permite também interações entre as partículas através de suas cadeias hidrofóbicas. A agregação pode ocorrer, ainda, através da formação de complexos poliânion-policátion e surfatante-polímero. No segundo caso, há uma combinação de adsorção do polímero, neutralização de carga e interações hidrofóbicas (MAGDASSI e RODEL, 1996).

### 3.4 MECANISMOS DE DISPERSÃO

O mecanismo de dispersão previsto pela teoria DLVO é o de estabilização eletrostática. Como discutido anteriormente, a existência de uma barreira energética pode impedir a agregação de partículas que se aproximam por repulsão resultante da interação das duplas camadas elétricas. A teoria X-DLVO prevê ainda outros mecanismos de estabilização de dispersões: estabilização estérica, eletroestérica, depleção e solvatação. Os mecanismos de dispersão citados são ilustrados na Figura 3.9.

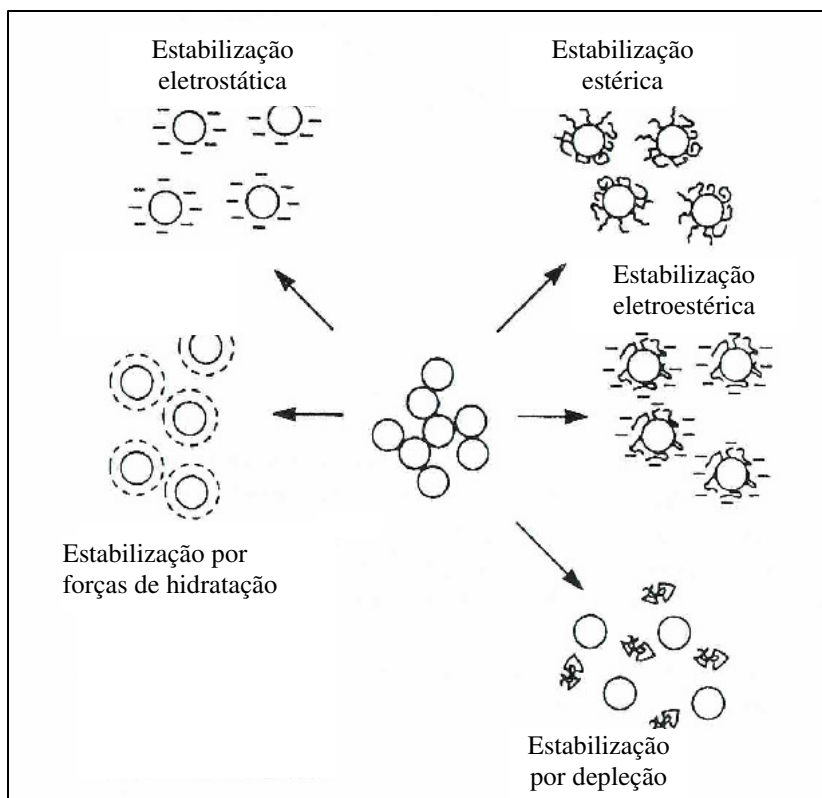


Figura 3.9 – Métodos de estabilização (alterado segundo KISSA, 1999)

A estabilização estérica resulta da adsorção de polímeros na superfície das partículas de modo que suas cadeias se estendem para a solução, sobrepondo-se e impedindo a adesão das partículas (KISSA, 1999). As cadeias são suficientemente longas para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de van der Waals (TERPSTRA *et al*, 1995 e OLIVEIRA *et al*, 2000).

Na estabilização eletroestérica, as forças de repulsão são originárias da adsorção específica de polieletrólitos na superfície das partículas. Os íons provenientes da dissociação dos grupos ionizáveis dos polieletrólitos somam ao efeito estérico uma barreira eletrostática e, desta forma, além de produzirem uma película que impede a aglomeração do sistema pelo aumento da distância mínima de separação entre as partículas, também estabilizam as suspensões pela interação de caráter elétrico entre as cadeias carregadas (OLIVEIRA *et al*, 2000).

Há estabilização por depleção quando um polímero livre não adsorvido gera repulsão entre as partículas e as mantém separadas. A aproximação das partículas requer o afastamento do polímero para criar uma camada de solvente puro entre as partículas, o que se constitui em um processo termodinamicamente desfavorável (KISSA, 1999).

A solvatação ocorre quando as espécies adsorvidas orientam seus grupos polares para a solução, os quais podem ser capazes ou não de formar ligações de hidrogênio. Quanto maior for o momento de dipolo destes grupos funcionais e quanto maior for o seu número, maior será a eficiência da dispersão.

### 3.5 REOLOGIA

A reologia pode ser definida como a ciência de deformação de um fluido em escoamento (KLEIN, 2002). É a ciência que estuda a maneira como os fluidos respondem às tensões aplicadas (STEFFE, 1996). A propriedade reológica mais importante para o estudo de transporte de suspensões é a viscosidade, definida por SHAW (1992) como a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes do fluido.

SHAW (1992) cita duas maneiras gerais de abordar os aspectos reológicos: a primeira envolve o desenvolvimento de expressões matemáticas que descrevem os fenômenos reológicos sem fazer maiores referências às causas e a segunda correlaciona o comportamento mecânico observado com a estrutura do material.

#### 3.5.1 Modelos Reológicos

A viscosidade de um fluido é uma função da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento, sendo a relação entre elas estabelecida através de dados experimentais. O comportamento reológico é visualizado em um gráfico de tensão versus taxa de cisalhamento e a curva resultante (curva de escoamento ou reograma) é modelada matematicamente utilizando-se várias relações funcionais. O tipo mais simples de fluido

é o newtoniano, em que a tensão ( $\tau$ ) é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) e a relação entre elas é denominada viscosidade absoluta ou dinâmica  $\mu$ , de acordo com a Equação 3.10. Em outras palavras, a viscosidade absoluta mede a resistência de um fluido newtoniano ao escoamento. Ela é constante e independente da taxa de cisalhamento.

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.10)$$

Todos os fluidos que não apresentam este comportamento são denominados não-newtonianos. Uma relação geral que descreve o comportamento de fluidos não-newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley, representado na Equação 3.11,

$$\tau = K' (\gamma)^n + \tau_0 \quad (3.11)$$

onde  $K'$  é o coeficiente de consistência,  $n$  é o índice de comportamento do escoamento e  $\tau_0$  é a tensão limite de escoamento. Este modelo é apropriado para vários fluidos, pois descreve diferentes comportamentos: newtoniano, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham. A Tabela III.1 mostra como estes comportamentos podem ser considerados casos especiais descritos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Tabela III.1 – Fluidos de comportamento newtoniano, pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham como casos especiais do modelo de Herschel-Bulkley.

<b>Modelo</b>	<b><math>K'</math></b>	<b><math>n</math></b>	<b><math>\tau_0</math></b>
Herschel-Bulkley	$> 0$	$0 < n < \infty$	$> 0$
Newtoniano	$> 0$	1	0
Pseudoplástico	$> 0$	$0 < n < 1$	0
Dilatante	$> 0$	$1 < n < \infty$	0
Plástico de Bingham	$> 0$	1	$> 0$

A Figura 3.10 apresenta os modelos reológicos apresentados na Tabela III.1 de forma gráfica.

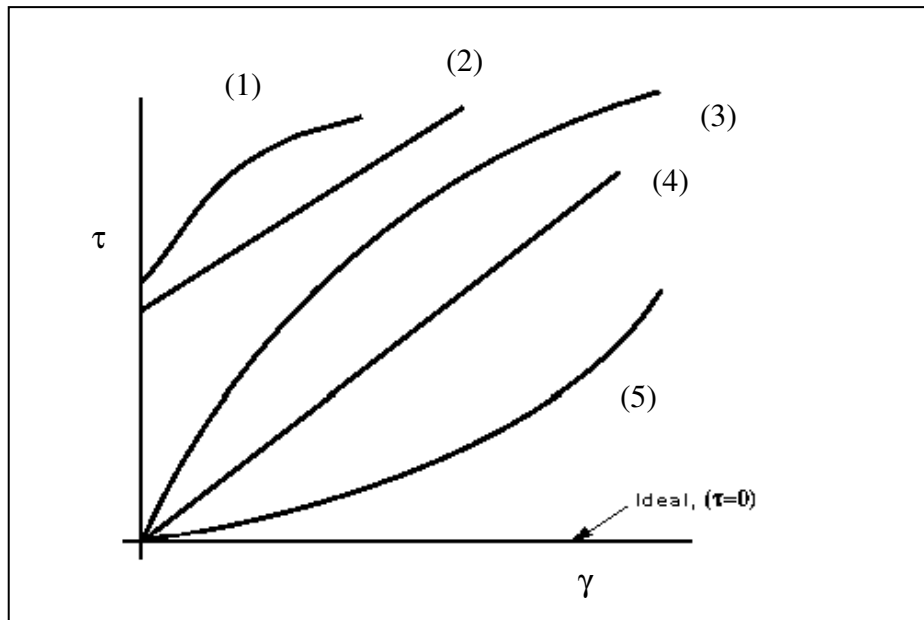


Figura 3.10 – Modelos reológicos: (1) Herschel-Bulkley; (2) Plástico de Bingham; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano; (5) Dilatante (STEFFE, 1992).

Para os modelos newtoniano e plástico de Bingham, o coeficiente  $K'$  é normalmente denominado viscosidade ( $\mu$ ) e viscosidade plástica ( $\eta_{PL}$ ), respectivamente. Uma característica importante dos fluidos que apresentam comportamento de acordo com os modelos de Herschel-Bulkley e plástico de Bingham é a presença da tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ), que representa uma tensão finita requerida para que haja escoamento. A existência de tal característica foi questionada com o argumento de que tudo escoava contanto que o tempo seja suficiente ou que o instrumento de medição seja suficientemente sensível (BARNES e WALTERS, 1985). Na prática, a tensão limite de escoamento é uma realidade e exerce forte influência nos cálculos de engenharia.

A viscosidade aparente mede a resistência ao escoamento para os fluidos não-newtonianos. Seu valor é calculado pelo coeficiente angular da reta que passa pela origem e pelo ponto de interesse na curva de escoamento, ou seja, o quociente da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento, de acordo com a Equação 3.12-a.

Substituindo-se as equações dos modelos Herschel-Bulkley, pseudoplástico ou dilatante e plástico de Bingham encontram-se as Equações 3.12-b, 3.12-c e 3.12-d, respectivamente.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.12-a)$$

$$\eta = \frac{K(\gamma)^n + \tau_0}{\gamma} = K(\gamma)^{n-1} + \frac{\tau_0}{\gamma} \quad (3.12-b)$$

$$\eta = \frac{K(\lambda)^n}{\gamma} = K(\gamma^{n-1}) \quad (3.12-c)$$

$$\eta = \frac{K(\gamma) + \tau_0}{\gamma} = K + \frac{\tau_0}{\gamma} \quad (3.12-d)$$

A Figura 3.11 mostra as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os diferentes modelos de escoamento.

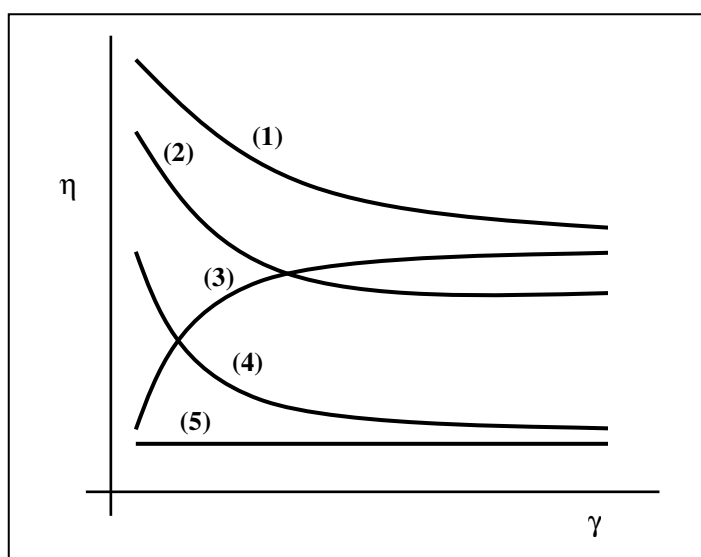


Figura 3.11 – Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os modelos reológicos (1) Herschel-Bulkley ( $0 < n < 1$ ), (2) Plástico de Bingham, (3) Dilatante, (4) Pseudoplástico e (5) Newtoniano (STEFFE, 1992).

A viscosidade aparente decresce com a taxa de cisalhamento para fluidos com comportamentos representados pelos modelos pseudoplástico e plástico de Bingham.

Para fluidos descritos pelo modelo Herschel-Bulkley,  $\eta$  decresce com taxas de cisalhamento mais altas quando  $0 < n < 1$ , mas comporta-se de maneira oposta quando  $n > 1$ . A viscosidade aparente é constante para fluidos newtonianos e aumenta com a taxa de cisalhamento para fluidos descritos pelo modelo dilatante (STEFFE, 1996).

Há fluidos cujo escoamento é dependente do tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento. Estes são classificados como tixotrópico ou reopético. Os fluidos tixotrópicos apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo até alcançar um equilíbrio. Já os reopéticos apresentam comportamento oposto: um aumento da viscosidade aparente com o tempo. A Equação 3.13 mostra que a equação do modelo Herschel-Bulkley pode ser modificada para estes casos, adicionando-se um parâmetro estrutural que é função do tempo,  $\lambda$ .

$$\tau = \lambda(\tau_0 + K(\dot{\gamma})^n) \quad (3.13)$$

### 3.5.2 Aspectos Reológicos Estruturais

Os dois tipos principais de interações que contribuem para as propriedades reológicas são os efeitos hidrodinâmicos e os efeitos de agregação, sendo que suas magnitudes relativas dependem das propriedades físicas e químicas da suspensão.

KLEIN (2002) afirma que os efeitos hidrodinâmicos determinam as propriedades reológicas para partículas maiores e baixa concentração de sólidos. Nestas condições, sendo a fase líquida um fluido newtoniano, a suspensão se comporta também como um fluido newtoniano, porém mais viscoso do que a fase líquida. Em concentrações relativamente altas, o comportamento geralmente torna-se não-newtoniano. A concentração de partículas na fase sólida para a qual ocorre uma transição de comportamento depende da forma, dimensão e distribuição granulométrica, bem como das forças de interação entre as partículas ou entre as partículas e a fase líquida e da existência de um campo elétrico (JINESCU, 1974). Segundo KLEIN (2002), para concentrações superiores a 30% de sólidos em volume, as interações físicas entre as partículas podem contribuir com as propriedades viscosas e tornam-se dominantes

acima de cerca de 50% sólidos. No caso de partículas finas (abaixo de 20 $\mu$ m), as interações químicas superficiais tornam-se significativas.

Segundo SHAW (1992), quando dispersões contendo partículas carregadas são submetidas a cisalhamento, é necessária uma energia adicional para vencer as interações entre os íons nas duplas camadas que envolvem as partículas e suas cargas superficiais, o que leva a um aumento de viscosidade. Em sistemas em que há agregação das partículas, o aumento da velocidade de cisalhamento tende a provocar um fracionamento dos agregados. Deste modo, há uma diminuição da quantidade de solvente imobilizado pelas partículas, diminuindo assim a viscosidade aparente do sistema.

O comportamento físico dos fluidos que apresentam tensão limite de escoamento é normalmente explicado em termos de sua estrutura interna tridimensional que é capaz de impedir o movimento para valores de tensão de cisalhamento menores que a tensão limite de escoamento. Acima deste valor, a estrutura interna entra em colapso e permite o escoamento (SCHRAMM, 1994). A quebra desta estrutura por uma força de cisalhamento pode resultar em propriedades pseudoplásticas e tixotrópicas (KLEIN, 2002).

A diminuição da viscosidade com o cisalhamento, comportamento típico de fluidos pseudoplásticos, é particularmente comum em sistemas contendo partículas assimétricas, com orientação ao acaso, que ficam inicialmente emaranhadas, formando uma rede e dificultando o escoamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, esta rede se rompe e o escoamento é facilitado, diminuindo a viscosidade. Estas partículas com orientação ao acaso e com gradientes de velocidade baixos perturbam as linhas de fluxo de maneira mais acentuada do que partículas alinhadas com gradientes de velocidade altos. A interação entre partículas e a imobilização do solvente também são favorecidos quando prevalece uma orientação ao acaso (SHAW, 1992). Segundo MEGGER (2006), uma macromolécula em repouso permanece em estado de consumo mínimo de energia, ou seja, permanece enrolada. Ao ser submetida à agitação, a macromolécula se orienta na direção do cisalhamento e suas cadeias se desenrolam até



certo ponto, reduzindo a resistência ao escoamento. Em concentrações muito baixas, as cadeias podem até se tornar completamente desemaranhadas.

A tixotropia é o fenômeno análogo ao da diminuição de viscosidade com o cisalhamento devido a causas semelhantes, porém dependente do tempo. Se um sistema tixotrópico for deixado em repouso e posteriormente for submetido a cisalhamento constante, a viscosidade aparente decrescerá com o tempo até que haja equilíbrio entre rompimento e reformação da estrutura. Se o mesmo sistema for deixado novamente em repouso, ele tenderá a adquirir sua estrutura inicial. No entanto, o cisalhamento leva muitas vezes a um rompimento irreversível (reodestruição) das ligações entre os elementos estruturais de um material (SHAW, 1992).

Nos fluidos dilatantes tem-se um aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. De acordo com SHAW (1992), este comportamento deve-se ao efeito de dilatação da polpa, sendo a água suficiente apenas para preencher os vazios. O aumento da taxa de cisalhamento gera uma instabilidade fazendo com que as partículas se movam umas em relação às outras, expandindo a polpa. A água, sendo insuficiente para preencher os novos vazios gerados, dá lugar ao aparecimento de forças de tensão superficial.

### 3.6 SEDIMENTAÇÃO

Suspensões concentradas apresentam características de sedimentação bem diferentes das observadas na sedimentação de uma partícula isolada. O efeito da concentração origina o fenômeno da sedimentação impedida, fazendo com que a taxa de sedimentação deixe de ser constante para se tornar decrescente.

A avaliação das características de sedimentação de polpas pode ser realizada através de teste em laboratório, com auxílio de provetas. O teste baseia-se no deslocamento da interface superior da suspensão com o tempo, conforme ilustra a Figura 3.12.

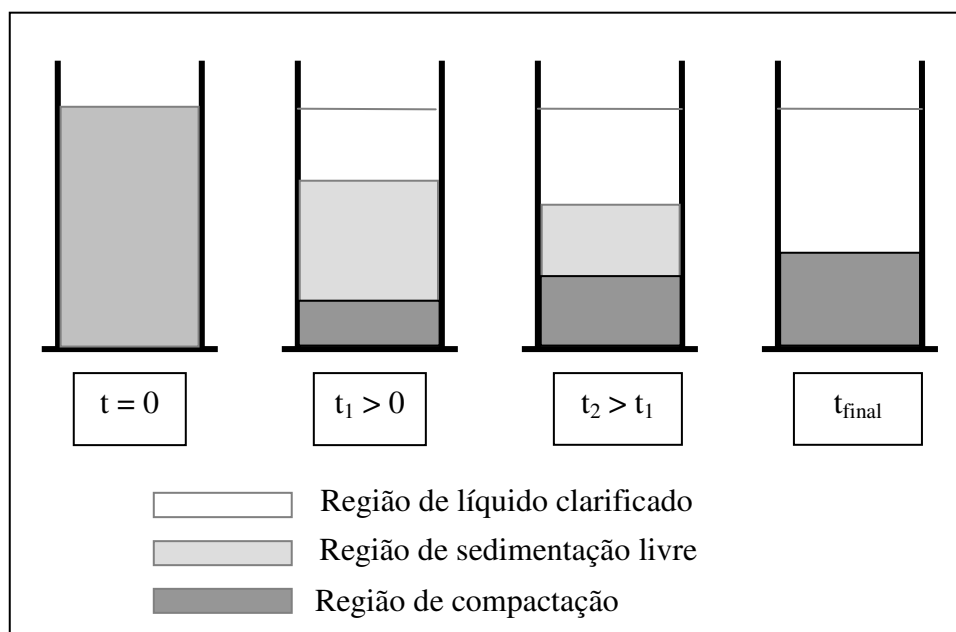


Figura 3.12 – Etapas do teste em provetas e regiões formadas durante a sedimentação (LUZ *et al*, 2004).

Durante o teste, pode-se observar a existência de três regiões distintas: a região de líquido clarificado, a de sedimentação livre e a de compactação. Na região de sedimentação livre, as partículas sólidas sedimentam sem interação entre elas; a velocidade de sedimentação e a concentração de sólidos são consideradas constantes. Na região de compactação, as partículas sólidas começam a interagir entre si provocando a variação da concentração de sólidos ao longo dessa região, devido à desaceleração sofrida por essas partículas.

No início do teste, a suspensão apresenta-se homogênea e a concentração de sólidos é constante em todos os pontos da proveta. Em seguida, as partículas maiores começam a sedimentar formando uma fina camada de sólidos no fundo da proveta, na região de compactação. Assim, esta região é formada por partículas sólidas mais pesadas e com maior velocidade de sedimentação. A sedimentação das partículas mais finas ocorre mais lentamente, sem interação entre elas, em uma região intermediária, de sedimentação livre, com concentração de sólidos constante. Na medida em que os sólidos começam a sedimentar, inicia-se a formação de uma região de líquido clarificado, isenta de sólidos.

No decorrer do teste, são observadas variações na altura das regiões. As regiões de líquido clarificado e de compactação tornam-se maiores devido ao desaparecimento da região de sedimentação livre. Em determinado momento, na fase final do teste, passam a existir apenas a região de compactação e a região de líquido clarificado. A partir desse ponto, o processo de sedimentação consiste em uma compressão lenta dos sólidos, que expulsa o líquido existente entre as partículas para a região de líquido clarificado. A expulsão do líquido promove a acomodação das partículas sólidas, que pode ser observado por meio de uma pequena variação na altura da região de compactação (LUZ *et al*, 2004).

A partir dos dados de altura da interface obtidos em função do tempo de teste, são traçadas curvas de sedimentação, como esquematizado na Figura 3.13, para obtenção de parâmetros como velocidade inicial de sedimentação, altura do ponto de compressão, etc.

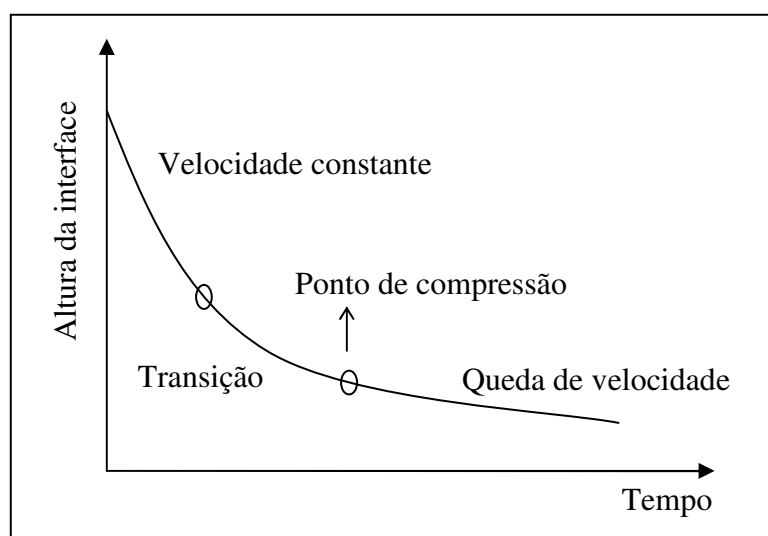


Figura 3.13 - Curva de sedimentação.

As curvas de sedimentação apresentam, em geral, três seções: seção de velocidade constante, seção de transição e seção de queda de velocidade (compressão). Para determinação da velocidade de sedimentação, através do cálculo da inclinação da curva, considera-se somente a primeira seção, onde esta é constante. As informações obtidas

através da identificação dos limites entre as seções são utilizadas para dimensionamento de espessadores (VALADÃO, 2008).

### 3.6.1 Velocidade de Sedimentação

A sedimentação em meio aquoso das partículas que apresentam tamanhos na faixa de  $10^{-3}$ mm a  $10^{-1}$ mm ocorre em tempo considerado razoável, de poucas horas. Já as partículas na faixa de  $10^{-6}$ mm a  $10^{-3}$ mm, presentes nas dispersões coloidais, poderiam levar dias ou até anos para se sedimentarem. Deste modo, muitas vezes, torna-se necessário a adição de reagentes coagulantes e floculantes para que a sedimentação de partículas de concentrado de minério ocorra em velocidades adequadas ao processamento.

LUZ *et al* (2004) apresentam alguns fatores que afetam a velocidade de sedimentação de uma suspensão aquosa de partículas ou flocos. Dentre eles, é importante citar características físicas das partículas, como distribuição granulométrica, forma e peso específico, propriedades químicas e mineralógicas, concentração de sólidos e pré-tratamento da suspensão.

Partículas esféricas ou com forma aproximada à esférica apresentam maior facilidade de sedimentar do que partículas de mesmo peso com formato irregular. Comportamento semelhante é observado na sedimentação de partículas de maior diâmetro diante das muito finas. Uma alternativa para minimizar o efeito da irregularidade e do pequeno diâmetro é a floculação, que promove a agregação das partículas resultando em unidades maiores e com forma mais aproximada da esférica. Deste modo, as características de sedimentação da suspensão podem ser melhoradas.

Suspensões floculadas apresentam diversas características diferentes da suspensão de partículas dispersas, principalmente a taxa de sedimentação consideravelmente maior do que a da suspensão original, devido ao tamanho maior do floco e à grande quantidade de água que o floco contém nos seus interstícios. Assim, características como forma e densidade são muito pouco relacionadas com as propriedades das partículas originais.

A agregação dos sólidos é muitas vezes necessária para o bom desempenho da operação de espessamento. A formação de agregados é normalmente obtida através de ambos os mecanismos de coagulação e floculação. Os principais floculantes utilizados para esta finalidade no processamento mineral são as poliacrilamidas e o amido e os principais coagulantes são a cal ou os sulfatos de alumínio, férrico ou ferroso (VALADÃO, 2008).

### 3.6.2 Clarificação da Água

A clarificação da água sobrenadante obtida após a sedimentação dos sólidos suspensos em meio aquoso fornece uma indicação da eficiência de agregação das partículas ultrafinas e coloidais presentes na água. Os problemas de clarificação encontrados em aplicações industriais são normalmente devidos à desestabilização inadequada. Polímeros de elevado peso molecular são ineficientes no sentido de reduzir a turbidez da água apesar de produzirem flocos que se sedimentam em taxas satisfatórias (HOGG, 2000). Por outro lado, a turbidez pode ser significativamente reduzida quando os sistemas são coagulados.

É importante distinguir turbidez de cor. A turbidez é a alteração da penetração da luz pelas partículas em suspensão, que provocam sua difusão e absorção. O termo “cor” é utilizado para representar a cor verdadeira, que é a cor da água quando a turbidez é removida. A cor pode ser devido à presença de alguns íons metálicos como ferro e manganês e à presença de colóides. A cor aparente inclui não somente as substâncias dissolvidas e colóides, mas também o material suspenso. A cor que o ser humano vê é, na verdade, a cor aparente, ou seja, o resultado da reflexão e dispersão da luz nas partículas em suspensão, responsáveis pela turbidez (MACÊDO, 2004).

### 3.7 REAGENTES

#### 3.7.1 Cal

A cal compreende seis produtos resultantes da calcinação de calcários, calcários magnesianos e dolomitos – hidratados ou não. Estes produtos são: cal virgem cálcica (óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ ), cal cálcica hidratada (hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ ), cal dolomítica virgem (óxidos de cálcio e de magnésio,  $\text{CaO.MgO}$ ), cal dolomítica hidratada normal tipo N (hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio,  $\text{Ca(OH)}_2.\text{Mg(OH)}_2.\text{MgO}$ ), cal dolomítica hidratada especial tipo S (hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio,  $\text{Ca(OH)}_2.\text{Mg(OH)}_2$ ) e a cal hidráulica.

A cal virgem é o produto que resulta da dissociação térmica do calcário, dolomito ou concha calcária. Quando provém de rochas carbonatadas puras, a cal virgem é um produto inorgânico branco. Quando apresenta colorações creme, amarelada e levemente cinza é sinal que detém impurezas.

Pela multiplicidade de suas aplicações, a cal – virgem e hidratada – está entre os dez produtos de origem mineral de maior consumo mundial. O produto ganha ainda maior expressão quando se conhece os vários setores industriais e sociais que o utilizam.

Nas indústrias químicas e mínero-metalúrgicas, suas aplicações abrangem a siderurgia, metalurgia dos não-ferrosos, produtos químicos, tratamento de água e esgotos, tintas, borracha, óleos, reagentes para eliminação de  $\text{SO}_x$ , etc. Somando-se com aplicações na construção civil, agricultura, saúde e no lar, suas utilidades chegam a quase uma centena (GUIMARÃES, 2002).

### 3.7.2 Sais Quaternários de Amônio

Os cátions quaternários de amônio são íons poliatômicos carregados positivamente e com a estrutura  $\text{NR}_4^+$ , sendo R qualquer radical alquila, como mostra a Figura 3.14. Ao contrário do próprio íon amônio  $\text{NH}_4^+$  e dos cátions amônio primário, secundário e terciário, os cátions quaternários de amônio ficam carregados eletricamente permanentemente. Os cátions quaternários de amônio são sintetizados através da alquilação completa da amônia ou outras aminas (WIKIPÉDIA, 2006).

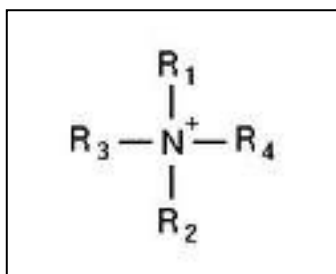


Figura 3.14 – Cátion quaternário de amônio (WIKIPÉDIA, 2006).

A prática de quaternizar os sítios de amina dos polímeros em solução é comum, pois possibilita estender sua efetividade em uma faixa mais ampla de pH. Uma vez que as aminas adquirem carga positiva por protonação, que é função do pH, o sítio de amina primário perde sua carga, seguido pelas aminas secundária e terciária com o aumento de pH. Entretanto, a carga positiva das aminas quaternárias não dependem do pH. Soluções de polímeros de aminas quaternárias são mais suscetíveis à coagulação em condições de pH elevado (KIM, 1995).

Os sais quaternários de amônio, sais de amônio quaternário ou compostos quaternários de amônio são sais de cátions quaternários de amônio com um ânion. Os polímeros destes compostos atuam como coagulantes primários quando possuem baixo peso molecular (menor que  $10^5$ , geralmente) e desestabilizam suspensões coloidais através do mesmo mecanismo que os sais metálicos, ou seja, por neutralização de cargas. Os polímeros de alto peso molecular (acima de  $10^6$ ) atuam como floculantes pelos mecanismos de formação ponte e mancha eletrostática. Os polímeros em solução

contêm entre 10 e 50% de material polimérico dissolvido em água. Pesos moleculares típicos destes polímeros em solução são relativamente baixos (5.000 a 200.000), sendo todos catiônicos devido à presença dos sítios de amina.

A faixa de controle para dosagem de coagulantes poliméricos sintéticos é mais estreita do que para coagulantes inorgânicos e há grande sensibilidade em caso de dosagens incorretas. Superdosagem de coagulantes sintéticos leva a reestabilização.

Dentre os sais quaternários de amônio, o PoliDADMAC (polímero de cloreto de dialildimetilamônio) e a Epi/DMA (epicloroidrina dimetilamina) são os tipos de coagulantes primários mais utilizados (KIM, 1995).

A produção do PoliDADMAC envolve duas etapas seqüenciais, representadas nas Figuras 3.15 e 3.16: formação do monômero e sua polimerização. O monômero é geralmente formado por reação de uma mistura estequiométrica de cloreto de alila e dimetilamina em solução aquosa. O peso molecular por unidade monomérica é 161,5 e, segundo NOZAIC (2001), o peso molecular típico do PoliDADMAC é 2-3 milhões. A polimerização do monômero produz uma estrutura na qual os grupos quaternários de amônio se localizam em anéis que fazem parte da cadeia principal. Esta composição indica que as macromoléculas tendem a ser bem rígidas, apresentando maior comprimento do que as poliaminas em geral. Logo, espera-se que o PoliDADMAC tenha uma configuração mais estendida em solução (WIKIPÉDIA, 2006).

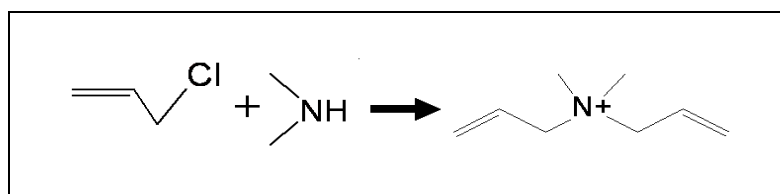


Figura 3.15 – Formação do monômero de PoliDADMAC.



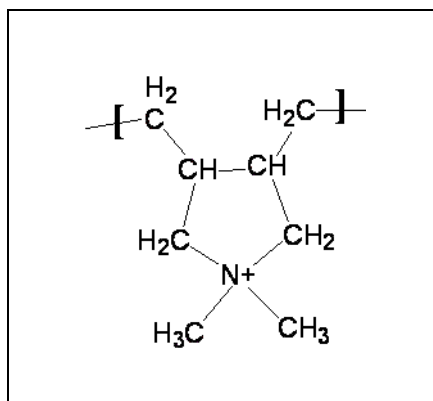


Figura 3.16 – Polímero de dialildimetilamônio.

Muitos estudos foram reportados sobre a aplicação de PoliDADMAC como coagulante primário ou auxiliar de floculação na desestabilização de suspensões coloidais, clarificação de efluentes industriais, sistemas de separação sólido-líquido, tratamento de esgoto, etc. (ZHAO *et al*, 2002).

Outro subgrupo importante das poliaminas é formado pela polimerização em etapas da epícloridrina (EPI) e da dimetilamina (DMA), como representado na Figura 3.17. O produto da síntese é um copolímero linear de baixo a médio peso molecular. Este é um excelente coagulante e atua tipicamente via mecanismo de neutralização de cargas (FARINATO *et al*, 2004).

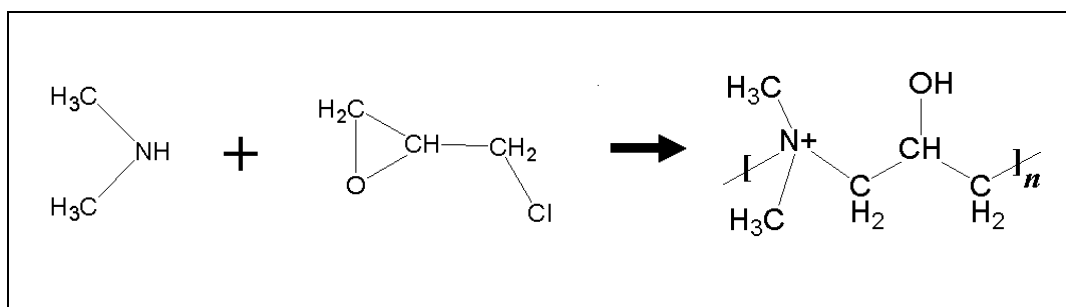


Figura 3.17 – Síntese do copolímero epícloridrina-dimetilamina (Epi/DMA).

A presença do grupo quaternário de amônio na cadeia principal da molécula garante a manutenção da carga altamente catiônica em ampla faixa de pH. Outros monômeros podem ser incluídos para se obter formas ramificadas desta molécula. Um exemplo de

grande aplicação comercial é o composto etilenodiamina (EDA), cuja incorporação cria ramificações na cadeia principal (FARINATO *et al*, 2004).

Os sais quaternários de amônio são usados como desinfetantes, surfatantes, amaciantes de tecido, agentes antiestáticos, por exemplo, em xampus, e catalisadores de transferência de fase (WIKIPÉDIA, 2006). Muitos estudos foram reportados sobre a aplicação de PoliDADMAC como flocculante primário ou auxiliar de flocculação na desestabilização de suspensões coloidais, clarificação de efluentes industriais, sistemas de separação sólido-líquido, tratamento de esgoto, etc. (ZHAO *et al*, 2002).

### 3.7.3 Carboximetilcelulose

A celulose é um polímero natural, um homopolissacarídeo linear cuja unidade repetitiva é a celobiose. Apresenta elevada massa molecular, considerável grau de cristalinidade, insolubilidade em água e estrutura rígida. A celobiose é formada por anéis de  $\beta$ -D-glicopiranosose unidos por ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ , como mostra a Figura 3.18.

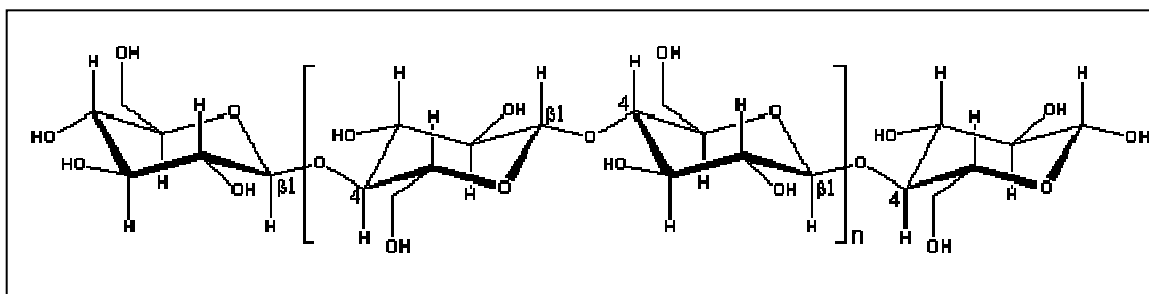


Figura 3.18 – Estrutura da celulose (CHAPLIN, 2006).

A estrutura rígida da celulose pode ser modificada através de reações de derivatização, isto é, da introdução de grupos funcionais na sua cadeia. A carboximetilcelulose é o derivado do tipo éter solúvel em água, mostrado na Figura 3.19. É um polieletrólito aniônico, normalmente vendido na forma de sal de sódio já que sua forma ácida apresenta baixa solubilidade em água.

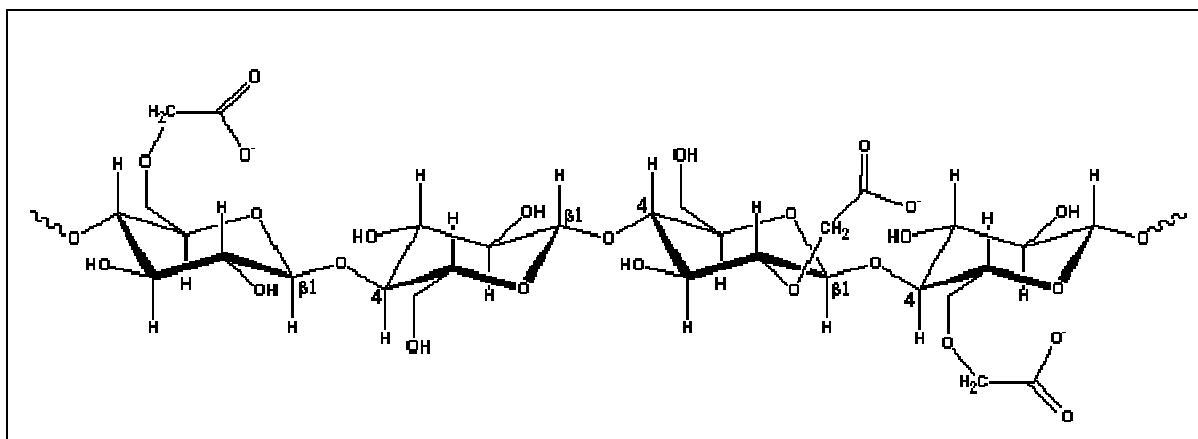


Figura 3.19 – Estrutura da carboximetilcelulose (CHAPLIN, 2006).

A CMC é preparada em duas etapas, a partir da reação entre a celulose e a soda cáustica formando o álcali de celulose, que em seguida reage com o ácido monocloroacético (eterificação), sob condições controladas.

O polímero formado na eterificação é mais flexível, com forças intermoleculares mais fracas e cadeias menos regulares, apresentando propriedades que diferem significativamente da celulose de partida (MACHADO, 2000). As propriedades físico-químicas da CMC dependem do grau de substituição, do grau de polimerização, da uniformidade da substituição e da pureza do produto.

O grau de substituição (DS) é definido como o número médio de grupos carboximéticos substituídos por unidade monomérica. Seu valor pode atingir um máximo de 3,0, mas na prática, são atingidos valores máximos entre 1,2 e 1,4. A solubilidade da CMC é função direta do DS; para DS maior que 0,45 as CMC's são consideradas solúveis em água. As CMC's comerciais apresentam DS típico entre 0,7 e 0,8 (PEREIRA, 2006). As CMC's menos substituídas, mais hidrofóbicas, são tixotrópicas; as CMC's mais substituídas e mais estendidas são pseudoplásticas (KÄSTNER *et al*, 1997). O grau de polimerização (DP) é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica; quanto maior DP, maiores o peso molecular e a viscosidade do polímero (PEREIRA, 2006). DP e DS são parâmetros que permitem selecionar a combinação ótima para aplicações específicas.

Segundo PEREIRA (2006), há um ganho de viscosidade devido à hidratação do polímero: o grupo carboximetil, quando em solução aquosa, libera o íon  $\text{Na}^+$  tornando-se aniônico e livre para hidratar-se. Desta forma, moléculas de água são adsorvidas às cadeias do polímero, que adquirem uma configuração alongada e elevam a viscosidade do sistema. Esta solubilidade ocorre a partir de pH entre 8,5 e 9,5. Em meio ácido, o grupo carboximetil retorna à sua forma carboxila e o polímero perde solubilidade. Ainda, segundo KÄISTNER *et al* (1997), o aumento de força iônica ou a redução de pH diminuem a viscosidade do sistema uma vez que provocam o encolhimento do polímero. As moléculas de CMC ficam mais estendidas em baixas concentrações, mas em concentrações elevadas se sobrepõem e enrolam.

A carboximetilcelulose sódica encontra aplicações como espessante, estabilizante, agente de suspensão, formador de filme, controlador de reologia, retentor de água, etc., em várias indústrias, especialmente nos segmentos de alimentos, cosméticos, fármacos, têxteis, tintas, cerâmica e papel. Além disso, é um dos aditivos mais utilizados em fluidos de perfuração. Na mineração, a CMC encontra aplicação como depressor na flotação e como aglomerante e retentor de água na pelotização.

#### 3.7.4 Amido

O amido é um polissacarídeo natural que consiste de dois tipos de molécula, amilose e amilopectina, ambos polímeros de  $\alpha$ -D-glicopiranosose. As ligações glicosídicas entre os monômeros da amilose são do tipo (1→4) com todos os átomos de oxigênio dos anéis do mesmo lado. Na amilopectina, cerca de um monômero em cada vinte ou mais possui também ligação glicosídica do tipo (1→6) formando ramificações. A proporção relativa de amilose para amilopectina e pontos de ramificação (1→6) depende da fonte do amido. O proveniente de mandioca contém cerca de 20% de amilose, teor ligeiramente inferior ao da amilose no amido de milho, de cerca de 25% (LI e YEH, 2001).

Amilose e amilopectina são moléculas intrinsecamente incompatíveis; a amilose possui baixo peso molecular e a forma relativamente estendida enquanto a amilopectina possui moléculas enormes, porém compactas. A estrutura destas moléculas consiste

principalmente de monômeros de  $\alpha(1\rightarrow4)$ -D-glicopirranose. Embora a ligação  $\alpha(1\rightarrow4)$  seja capaz de rotação relativamente livre, as ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio O3' e O2 de monômeros sequenciais tende a proporcionar a configuração helicoidal. As estruturas helicoidais são relativamente rígidas e apresentam superfícies hidrofóbicas adjacentes.

Moléculas de amilose consistem de cadeias predominantemente lineares com 500 a 20000 monômeros de  $\alpha(1\rightarrow4)$ -D-glicopirranose, dependendo da fonte. Algumas ramificações  $\alpha(1\rightarrow6)$  podem ser encontradas mas apresentam pouca influência no comportamento da molécula. A amilose pode possuir forma estendida, mas geralmente tende a ser helicoidal. A Figura 3.20 mostra a representação parcial da amilose.

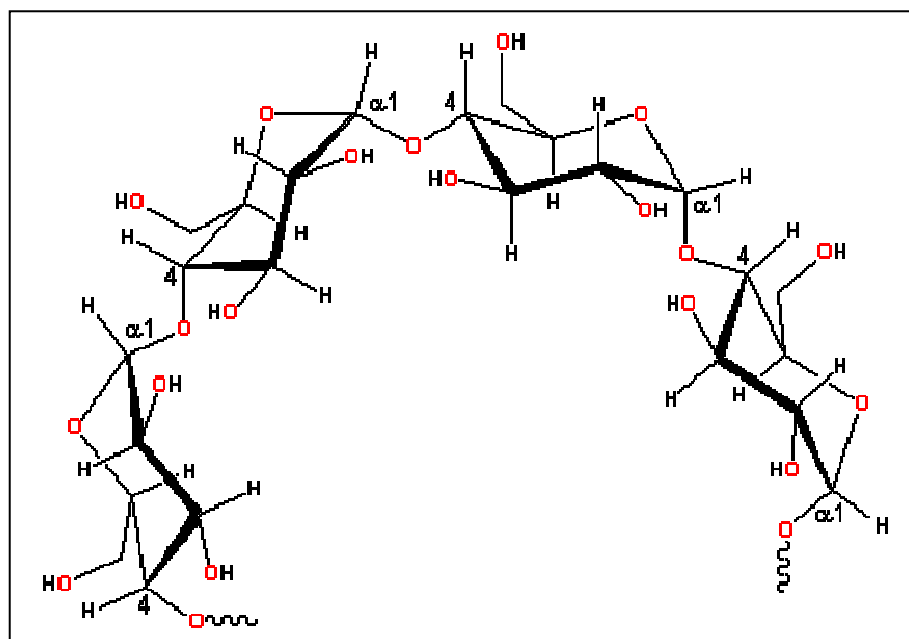


Figura 3.20 - Estrutura da amilose (CHAPLIN, 2006).

A amilopectina é formada por ramificações  $\alpha(1\rightarrow6)$  não aleatórias de  $\alpha(1\rightarrow4)$ -D-glicopirranose. A Figura 3.21 mostra a representação parcial da amilopectina. Cada molécula de amilopectina contém até dois milhões de monômeros de glicose em uma estrutura compacta., sendo que cerca de 5% formam pontos de ramificação (PARKER e RING, 2001).

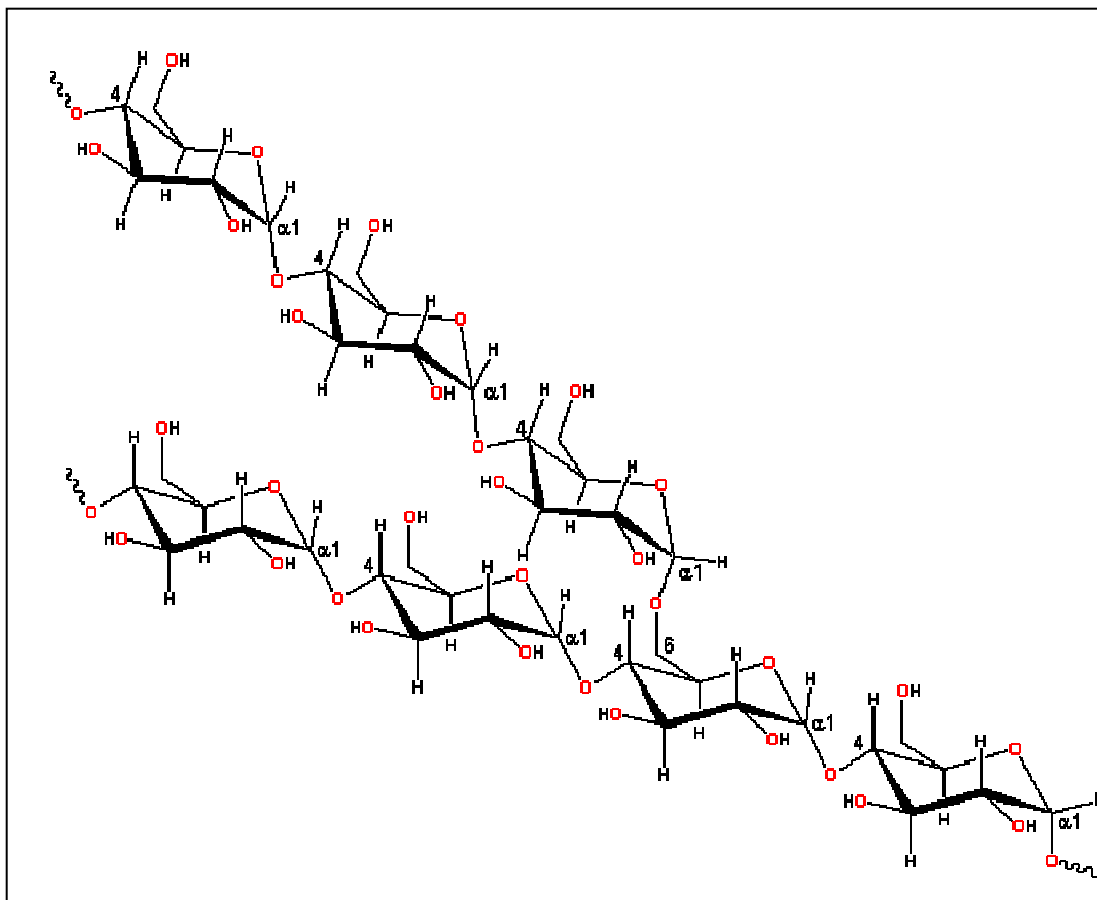


Figura 3.21 - Estrutura parcial da amilopectina (CHAPLIN, 2006).

Diversos mecanismos de adsorção de amido foram propostos, sendo que a ligação de hidrogênio entre grupos hidroxila do amido e grupos hidroxila de superfícies minerais têm sido o mecanismo mais sugerido por vários anos, principalmente devido ao grande número de hidroxilas no amido e nas superfícies minerais. Segundo WEISSEBORN *et al* (1995), uma ligação simples de hidrogênio é relativamente fraca, mas a energia de ligação total por molécula de amido é elevada devido ao grande número de grupos hidroxila por molécula. A interação eletrostática parece exercer um papel menos importante na adsorção se comparado com a ligação de hidrogênio, mas é suficiente para causar diferenças na densidade de adsorção de amido em minerais com diferentes cargas superficiais. LIU e LASKOWSKI (2000) sugerem que a interação entre um polissacarídeo e a superfície mineral é provavelmente de natureza ácido/base e que a extensão da interação determina se a adsorção ocorre por ligação de hidrogênio ou complexação química.

Entre os dois componentes do amido, a amilose possui funções mais úteis como hidrocolóide. Sua conformação estendida provoca a viscosidade elevada de amido solúvel em água e varia pouco com a temperatura. As cadeias helicoidais livremente estendidas possuem uma superfície interna relativamente hidrofóbica incapaz de segurar bem a água de modo que outras moléculas mais hidrofóbicas podem facilmente substituí-la. A amilopectina interfere com a interação entre as cadeias de amilose e sua solução pode levar a uma perda inicial de viscosidade. Em altas concentrações, os amidos são pseudoplásticos e tixotrópicos.

O amido é um reagente versátil e barato e encontra muitas aplicações na indústria de alimentos como espessante, estabilizante de emulsões, etc. É naturalmente encontrado como grãos desidratados com tamanho e forma específicos da origem (milho, 2-30 $\mu\text{m}$ ; trigo, 1-45 $\mu\text{m}$ ; batata, 5-100 $\mu\text{m}$ ) (JOBILING, 2004). Na indústria mineral, o amido é amplamente utilizado como depressor em flotação e como floculante em clarificação e filtração (BALAJEE e IWASAKI, 1969).

## CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

### 4.1 OBTENÇÃO DE AMOSTRA R.O.M.

Visando a formação de um composto representativo das minas de Alegria da Samarco Mineração, 5 toneladas de minério de ferro foram coletadas. A composição da amostra, apresentada na Tabela IV.1, foi definida de acordo com o planejamento mensal de mineração da empresa. A Tabela IV.2 mostra a qualidade de cada frente de lavra amostrada em termos de teor de ferro, fósforo, hematita especular (HE) e perda por calcinação (PPC).

Tabela IV.1 – Composição da amostra de minério (R.O.M.)

Mina	Frente	Participação (%)
Alegria 345	6	15
	7	15
Alegria 6	12	15
	18	10
	19	15
Alegria 9	27	15
	28	15

Tabela IV.2 – Qualidade das frentes de lavra amostradas

Mina	Frente	Fe (%)	P (%)	HE (%)	PPC (%)
Alegria 345	6	46	0,0058	50	3,0
	7	45	0,030	95	0,7
Alegria 6	12	49	0,037	5	5,0
	18	43	0,028	5	3,2
	19	53	0,030	25	2,5
Alegria 9	27	42	0,029	55	1,0
	28	42	0,076	25	2,1



A fim de se estimar a qualidade do concentrado obtido a partir deste composto, uma amostra de 300kg foi processada em planta piloto, de acordo com o beneficiamento realizado na planta de concentração da Samarco. Os resultados de análise do composto e da amostra de concentrado são apresentados na Tabela IV.3. Ainda, a Tabela IV.3 inclui dados de qualidade de concentrado da Vale (Complexo Alegria) que foi misturado ao concentrado Samarco para obtenção do concentrado final de teste. A mistura foi realizada na proporção de 87% Samarco para 13% Vale, de acordo com o processamento do minério na planta de concentração da Samarco.

Tabela IV.3 – Qualidade estimada para o concentrado final.

Amostra	Fe (%)	P (%)	HE (%)	PPC (%)
R.O.M.	45,85	0,042	39	2,47
Concentrado Samarco	66,84	0,043	39	2,24
Concentrado Vale	67,26	0,054	55	1,92
Concentrado final	66,89	0,044	41	2,20

O concentrado final obtido atendeu as especificações de pelotização, permitindo assim a aceitação da amostra de R.O.M. formada para realização dos testes.

#### 4.2 OBTENÇÃO DE CONCENTRADO

A amostra R.O.M. foi enviada para a PCM (Processamento e Caracterização Mineral) onde foi britada e homogeneizada e, posteriormente, para o CT3 (Centro de Treinamento e Transferência de Tecnologia) da Fundação Gorceix para processamento em planta piloto, de acordo com o procedimento descrito a seguir. A Figura 4.1 mostra o fluxograma das etapas de processamento descritas.

- Britagem de R.O.M. e peneiramento em malha de 9,525mm (3/8"): o material retido na peneira foi britado novamente; o total passante foi homogeneizado em pilhas cônicas e em pilhas do tipo Chevron e transportado para o CT3.

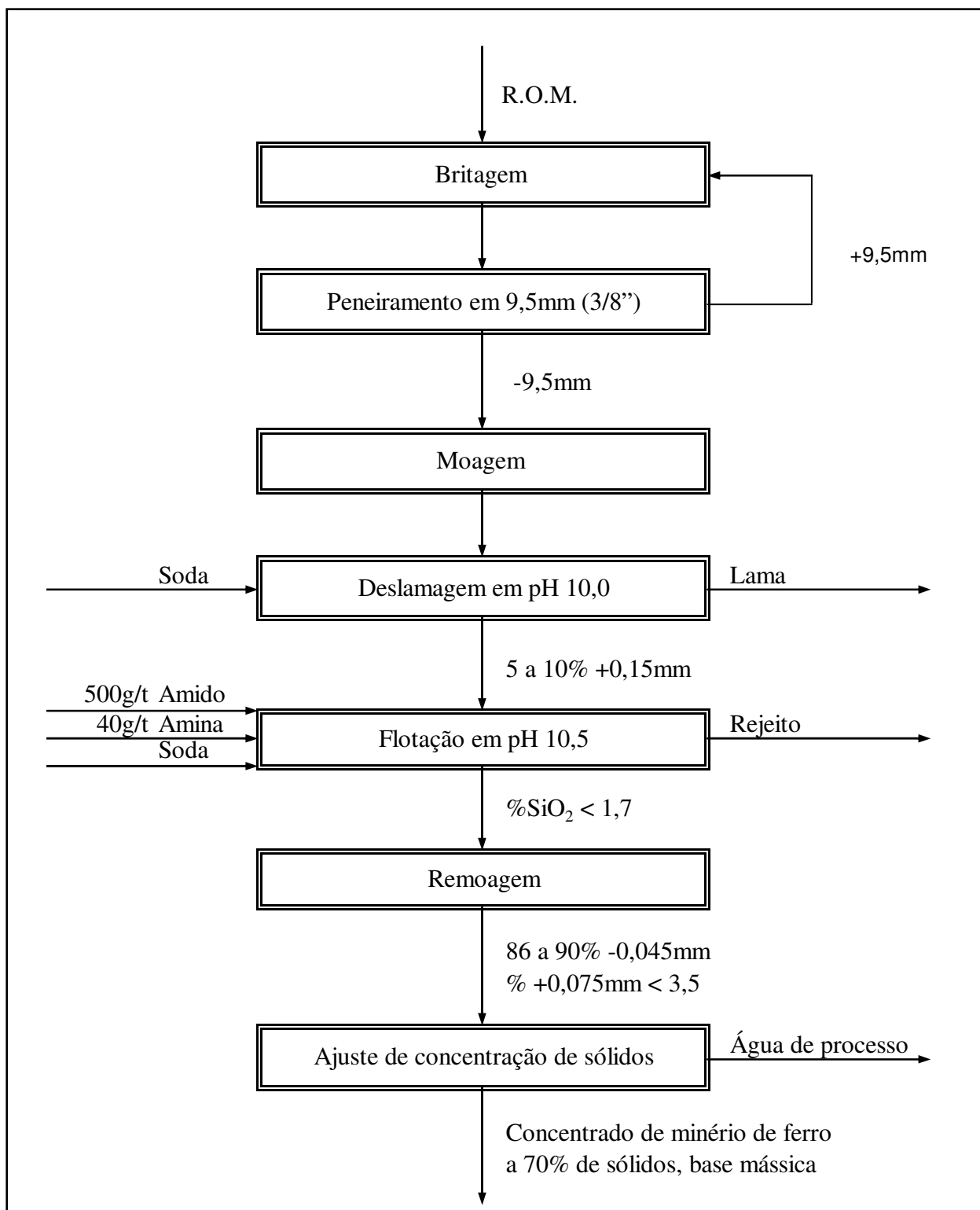


Figura 4.1 – Fluxograma das principais etapas de preparação da amostra R.O.M.

- Moagem do R.O.M. britado: o material britado foi moído em moinho DENVER, 60,0cm x 90,0cm, carga de bolas com *top size* de 60mm de diâmetro e 40% de enchimento.
- Deslamagem: o pH do material foi ajustado para 10,0 com soda cáustica 50%p/p e classificado em hidrociclones com diâmetro de 63,5mm (2,5”), diâmetro do ápex de 6,0mm e do vórtex de 17,0mm e diâmetro de abertura de entrada de 19,05mm (0,75”). Após a classificação, o produto do *underflow* atingiu a especificação de 5-10% retido em 0,150mm (100#) e cerca de 50% de sólidos, base mássica, e foi transferido para um tanque de agitação de 500L.
- Adição de reagentes para flotação: o depressor de óxidos de ferro, amido gelatinizado com soda cáustica na proporção 5:1 foi adicionado ao tanque a 500g/t, base seca, e o pH ajustado para 10,5 com solução de soda cáustica a 50%p/v. A polpa foi bombeada para a célula de flotação, sendo que na entrada da célula foi injetado o coletor de quartzo, uma solução 1%p/v de acetato de etermonoamina e acetato de eterdiamina na proporção 3:1, a 40g/t, base seca.
- Flotação convencional: foi realizada flotação convencional reversa catiônica em célula tipo DENVER, volume de 30L, até que fosse atingida uma porcentagem de sílica menor que 1,7%.
- Remoagem: o concentrado obtido por flotação foi remoído em moinho DENVER, 60,0cm x 30,0cm, carga de bolas com tamanho único de 15mm de diâmetro e 40% de enchimento. O produto da remoagem atendeu à especificação de 86-90% passante em 0,045mm (325#) e no máximo 3,5% retido em 0,075mm (200#).
- Ajuste de concentração de sólidos: a concentração de sólidos da polpa com material remoído foi ajustada para 70% em massa e a água removida foi enviada com a amostra de concentrado para a Samarco. Esta última etapa foi realizada apenas para facilitar o manuseio da amostra no Laboratório do Mineroduto da Samarco.

Este procedimento permitiu a preparação de 4 amostras de 150kg de concentrado de minério de ferro dentro das especificações atuais da planta de beneficiamento da Samarco, a partir do processamento de 500kg de R.O.M. para cada amostra. O restante serviu como reserva.

#### 4.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE CONCENTRADO

Após recebida a amostra no laboratório, esta foi preparada de acordo com o procedimento descrito a seguir, ilustrado no fluxograma da Figura 4.2.

- Quarteamento: a amostra recebida em tambores foi quarteada em 5 baldes iguais, de modo que cada um contivesse 30kg de polpa com 70% de sólidos.
- Mistura com concentrado Vale: a amostra remoída de concentrado da Vale foi adicionada aos baldes, na forma de polpa a 70% de sólidos, na proporção de 87% Samarco para 13% Vale.
- Ajuste de concentração de sólidos: a concentração de sólidos da amostra foi ajustada para 42% em massa, através de adição da água de processo enviada pelo CT3, para realização da próxima etapa.
- Adição de reagentes para espessamento: foram adicionados 2g/t de floculante (poliacrilamida não-iônica) e 10 g/t de coagulante (sal quaternário de amônio).
- Espessamento: a concentração de sólidos foi reajustada para 70% em massa, através de sedimentação dos sólidos e remoção do volume calculado de água sobrenadante para atingir esta especificação.

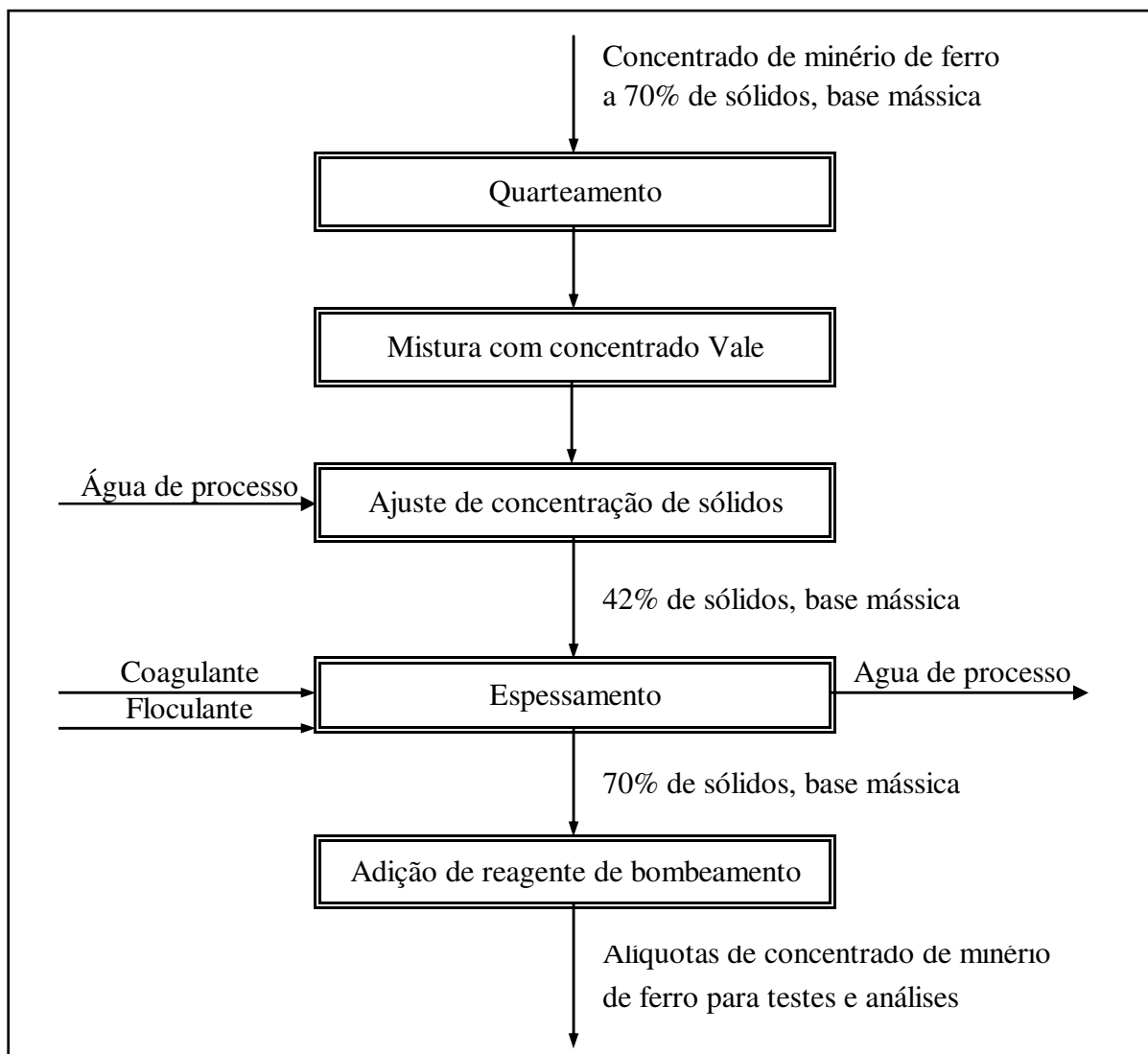


Figura 4.2 – Fluxograma das principais etapas de preparação da amostra de concentrado.

- Adição de reagentes de bombeamento: os reagentes selecionados para teste, apresentados no item 4.4, foram dosados nos baldes, de acordo com a Tabela IV.4. O balde 1 não recebeu reagentes para representar o branco e o balde 5 recebeu cal, o reagente de referência, com a dosagem necessária para elevar o pH da polpa de concentrado a 11,6, ou seja, cerca de 300 – 400g/t, base seca. Aos demais baldes foram adicionados 5, 100 e 300 gramas dos reagentes por tonelada seca de minério.

Tabela IV.4 – Dosagem de reagente de bombeamento em cada balde.

Balde	1	2	3	4	5
Dosagem (g/t)	0	5	100	300	300-400*

\*: adição de cal até pH 11,6.

- Separação de alíquotas: o material de cada balde foi homogeneizado e quarterado em alíquotas para testes e análises.

#### 4.4 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DE REAGENTES DE BOMBEAMENTO

Os reagentes testados para bombeamento foram selecionados de acordo com mecanismos de agregação, levando-se em consideração a compatibilidade em relação aos reagentes já presentes no concentrado, a interferência em etapas subsequentes do processamento, a integridade do mineroduto (corrosão), os aspectos ambientais e a qualidade do produto final.

##### Referência

Cal calcítica virgem micropulverizada, 85% passante em 0,125mm, teor mínimo de CaO 90%, teores máximos de MgO 1%, SiO<sub>2</sub> 2,5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,9%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,65%, S 0,2% e P 0,16%; preparada em concentração 15%p/v.

##### Coagulantes alternativos

A faixa ótima de pH da maioria dos coagulantes inorgânicos inviabiliza sua utilização no mineroduto, pois deve-se bombear a polpa de minério de ferro em pH superior à 10,5 para minimizar a corrosão interna da tubulação. Ainda do ponto de vista de corrosão interna, a presença de íons cloreto é também indesejável.

Com relação ao íon sulfato, este impacta negativamente a qualidade da água da barragem de efluentes industriais da Samarco em Ponta Ubu, provocando a liberação de toxinas através da morte das bactérias existentes neste ambiente. Deste modo, não foram selecionados coagulantes inorgânicos.

Como descrito anteriormente, a carga positiva das aminas quaternárias não depende de pH e estas são mais efetivas em pH elevados. Por isso, foram selecionados os coagulantes orgânicos descritos a seguir.

- Magnafloc 1697: Polidialildimetilamônio fabricado pela Ciba Especialidades Químicas na forma líquida, densidade  $1,10 \text{ g/cm}^3$ , pH 6,5, viscosidade  $1160 \text{ mPa.s}$  (40%p/v,  $25^\circ\text{C}$ ); preparado em concentração 1%p/v.

- Magnafloc LT31: Epiclorigidrina-dimetilamina fabricada pela Ciba Especialidades Químicas na forma líquida, densidade  $1,10 \text{ g/cm}^3$ , pH 5, viscosidade  $975 \text{ mPa.s}$  (40%p/v,  $25^\circ\text{C}$ ); preparado em concentração 1%p/v.

#### Floculantes alternativos

O amido e a CMC são polímeros amplamente utilizados na indústria de mineração. Com o objetivo de testar diferentes tamanhos de cadeia e diferentes ionicidades, foi selecionado o amido de mandioca utilizado na Samarco Mineração, não iônico de cadeia média, e um tipo de CMC, aniônico, de cadeia longa, descritos a seguir.

- Amido de mandioca fabricado pela HaloteK-Fadel em forma de farinha, teor de amido de 75,3%, 99% passante em 1mm, viscosidade  $14 \text{ mPa.s}$  (2%p/v); preparado em concentração 2%p/v.

- Gabrosa 30C: Carboximetilcelulose sódica fabricada pela Akzo Nobel em forma de pó, grau de substituição de 0,75, viscosidade de  $800 \text{ mPa.s}$  (1%p/v,  $25^\circ\text{C}$ ); preparada em concentração 1%p/v.

## 4.5 TESTES DE LABORATÓRIO

Foram retiradas alíquotas de polpa dos baldes para realização de testes de sedimentação, reologia e penetração. Cerca de 7 litros foram retirados de cada balde e submetidos a 24 horas de agitação em 5 cubas, cada uma correspondente a um balde. Durante as primeiras cinco horas e ao final do período de agitação, alíquotas foram retiradas das cubas para realização de testes reológicos. Após este período, as últimas alíquotas foram retiradas para realização dos testes de sedimentação, penetração e ângulo de repouso.

As alíquotas utilizadas para realização do teste de sedimentação antes do período de agitação e após este período foram utilizadas também para determinação de pH. Ainda, após a agitação, determinou-se a porcentagem de sólidos das amostras.

Os testes e análises são descritos a seguir.

### 4.5.1 Caracterização do Concentrado

A caracterização do minério foi realizada através das análises listadas abaixo e respectivas metodologias:

- Análise mineralógica: microscopia ótica; determinação quantitativa das feições mineralógicas presentes;
- Análise química: via úmida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  e PPC) e espectroscopia de plasma ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MnO}_2$ );
- Determinação de área superficial específica: Blaine e BET;
- Determinação de densidade do sólido: picnômetro a hélio.
- Análise granulométrica: peneiramento com vibração mecânica ( $\geq 38\mu\text{m}$ ) e difração de laser ( $< 38\mu\text{m}$ );



#### 4.5.3 Teste de Sedimentação

O teste de sedimentação foi realizado em provetas graduadas de 1000ml de vidro. O nível da interface água/polpa foi registrado em intervalos determinados de tempo: 0, 15, 30, 45, 60 e 90 segundos e 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A partir do tratamento dos dados foi obtida a velocidade inicial de sedimentação. Após o período de 2 horas, a água sobrenadante foi classificada com relação à clarificação. A Figura 4.3 apresenta a referência utilizada para classificação em péssima, ruim, boa ou ótima.

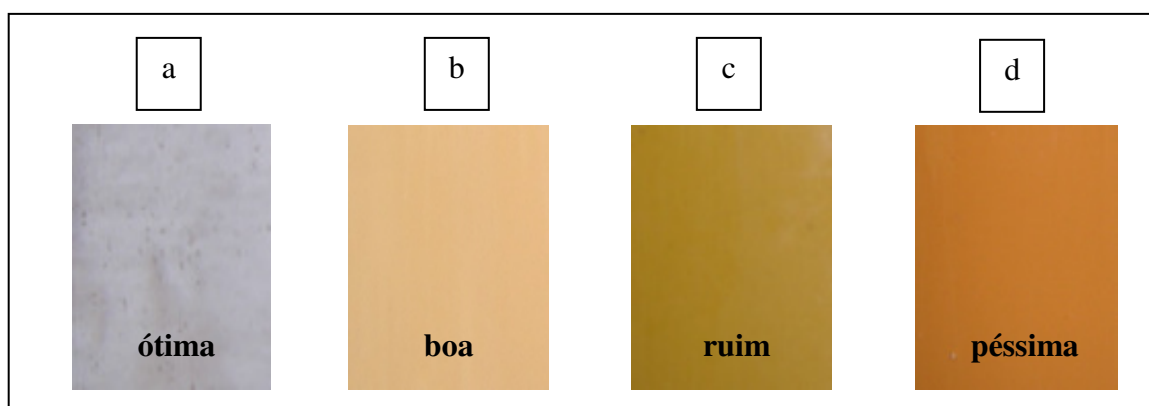


Figura 4.3 – Referência para classificação da água sobrenadante do teste de sedimentação de amostras de concentrado: (a) ótima (turbidez  $\approx 100\text{NTU}$ ); (b) boa (turbidez  $\approx 600\text{NTU}$ ); (c) ruim (turbidez  $\approx 1500\text{NTU}$ ) e (d) péssima (turbidez  $\approx 400.000\text{NTU}$ ).

#### 4.5.4 Teste de Reologia

Um reômetro do tipo cilindros concêntricos, Rheomat R-180, foi utilizado para realização dos testes de reologia. Foram realizadas leituras de tensão de cisalhamento para cada taxa de cisalhamento pré-determinada: 350, 400, 450, 500, 550 e 600s<sup>-1</sup>. Estes dados foram avaliados com o objetivo de identificar o modelo mais adequado para ajuste dos dados e definir o parâmetro reológico para comparação das amostras.

#### 4.5.5 Teste de Penetração

O teste de penetração fornece uma indicação da compactação do sedimento após uma parada do mineroduto. Para realização deste teste, utilizou-se um sistema de contrapeso com um penetrômetro e pesos. O material foi transferido para um béquer de 600ml e deixado em repouso por 24 horas. Após este período, posicionou-se a ponta do penetrômetro no centro do béquer, na interface água/sedimento, como mostra a foto da Figura 4.4.



Figura 4.4 – Foto do aparato para teste de penetração.

Os pesos foram adicionados gradativamente até o penetrômetro tocar o fundo do béquer. Estimou-se, então, o peso necessário para a penetração completa e instantânea através da divisão do valor total obtido por dois. Para verificação, utilizou-se um novo béquer com outra alíquota do mesmo material e adicionou-se o peso calculado de uma só vez. Foi observado que a ponta do penetrômetro tocou o fundo do béquer em todos os testes de verificação, confirmando o valor estimado (PIPELINE SYSTEMS INC., 1997).

#### 4.5.6 Teste de Ângulo de Repouso

O teste de ângulo de repouso fornece uma indicação da probabilidade de formação de *plug* ou de entupimento no mineroduto após uma parada. A montagem para realização do teste inclui um plano com 15% de inclinação, ou seja, cerca de 8,5 graus da horizontal, e tubos transparentes com comprimento de 1220mm, diâmetro interno de 63,5mm (2,5") e espessura de 3,2+/-0,5mm, como mostra o esquema da Figura 4.5. A inclinação do tubo foi especificada de acordo com a maior inclinação do mineroduto, configurando a condição mais propícia para a ocorrência de *plug*.

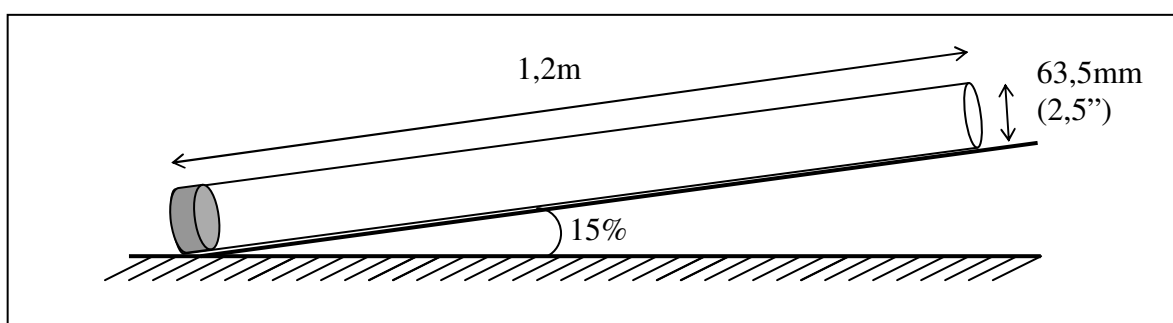


Figura 4.5 – Desenho esquemático da montagem para teste de ângulo de repouso.

Uma amostra de 4 litros foi transferida para o tubo e, após tampado, este foi girado 8 vezes em torno de seu centro para completa homogeneização do material. O tubo foi então posicionado no plano inclinado e deixado em repouso por 4 horas, período após o qual foram realizadas a avaliação visual e as determinações dos parâmetros *a* e *b*, de acordo com as Figuras 4.6(a) e 4.6(b). Nos casos em que não houve formação de *plug*, apenas o parâmetro *a* foi medido (PIPELINE SYSTEMS INC., 1997).

A Figura 4.5(a) representa um resultado de ocorrência de *plug*, que pode ocorrer devido ao deslizamento de sólidos para a parte mais baixa do tubo, levando a uma obstrução física e impossibilitando a presença de uma camada sobrenadante de água no trecho. Este resultado indica alta probabilidade de entupimento do mineroduto.

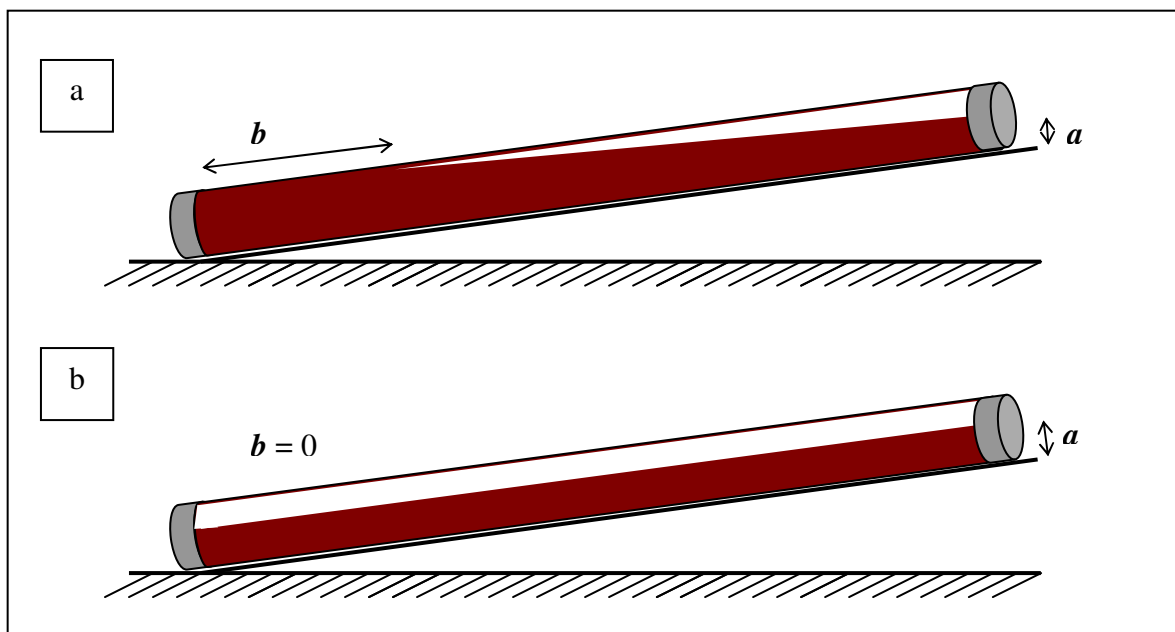


Figura 4.6 – Desenhos esquemáticos de possíveis resultados do teste de ângulo de repouso: (a) ocorrência de *plug*; (b) ausência de *plug*.

A Figura 4.5(b) representa o resultado desejado, ou seja, ausência de *plug*. Os sólidos depositam-se sem deslizamento suficiente para causar uma obstrução e forma-se uma camada de água sobre toda a superfície do sedimento, mesmo que pouco espessa. Este resultado indica baixa probabilidade de entupimento e maior possibilidade de repolpagem.

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERÍSTICAS DO CONCENTRADO

As amostras de concentrado obtidas através da mistura da amostra processada em planta piloto com a amostra de concentrado da Vale, como descrito no Capítulo 4, apresentaram características típicas do concentrado transportado pelo Mineroduto Samarco. A composição mineralógica das amostras encontra-se na Tabela V.1 e a composição química na Tabela V.2.

Tabela V.1 – Composição mineralógica do concentrado em %.

Amostra	Hematita Especular		Hematita Porosa		Goethita		Magnetita		Quartzo	
	Vol.	Peso	Vol.	Peso	Vol.	Peso	Vol.	Peso	Vol.	Peso
1	37,1	38,3	43,3	44,8	17,5	15,1	1,5	1,5	0,6	0,3
2	39,1	40,4	40,7	42,1	17,2	14,8	2,4	2,4	0,6	0,3
3	34,7	36,1	43,2	44,9	18,5	16,0	2,1	2,2	1,5	0,8
4	43,1	44,8	36,2	37,7	17,1	14,8	1,9	1,9	1,7	0,9
Média	38,5	39,9	40,9	42,4	17,6	15,2	1,9	2,0	1,1	0,6

Tabela V.2 – Composição química do concentrado em %.

Amostra	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	PPC	MnO <sub>2</sub>	FeO
1	66,95	1,14	0,27	0,046	2,49	0,07	0,75
2	67,01	1,29	0,29	0,040	2,44	0,07	0,67
3	66,98	1,43	0,29	0,044	2,31	0,07	0,65
4	66,47	2,38	0,27	0,042	2,32	0,07	0,67
Média	66,85	1,56	0,28	0,043	2,39	0,07	0,69

A Tabela V.3 mostra a comparação entre os valores estimados e os valores obtidos para teores de ferro, fósforo, hematita especular e perda por calcinação (PPC). Os valores obtidos para teor de ferro e fósforo foram muito próximos, o teor de hematita especular ficou, em média, apenas 2,5% acima do esperado e a PPC superou em 0,2% o valor estimado. Considerou-se a qualidade obtida adequada para realização dos testes.

Tabela V.3 – Comparação entre a qualidade obtida e a qualidade estimada para o concentrado.

Amostra	Fe (%)	P (%)	HE (%)	PPC (%)
Qualidade obtida	66,85	0,043	39,9	2,39
Qualidade estimada	66,89	0,044	41,0	2,20

Os valores encontrados para área superficial específica de cada amostra através dos métodos de BET e de Blaine, juntamente com os valores de densidade do sólido, são apresentados na Tabela V.4.

Tabela V.4 – Área superficial específica e densidade das amostras de concentrado.

Amostra	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	BET (cm <sup>2</sup> /g)	Densidade do sólido (g/cm <sup>3</sup> )
1	1370	20.956	4,98
2	1393	23.609	4,96
3	1319	21.385	4,98
4	1391	22.873	4,99
Média	1368	22.206	4,98

Os resultados de área superficial obtidos pelo método de Blaine foram significativamente diferentes dos resultados obtidos por BET. Esta diferença era esperada uma vez que o método de Blaine fornece um valor obtido indiretamente, baseado na permeabilidade do leito de partículas. Por outro lado, o valor de BET é uma medida direta da área efetiva, levando-se em consideração a porosidade do sólido.

Os dados das análises granulométricas das amostras de concentrado são apresentados na Tabela V.5.

Tabela V.5 – Distribuição granulométrica das amostras de concentrado.

Amostra	-45 $\mu\text{m}$ (%)	+75 $\mu\text{m}$ (%)	+150 $\mu\text{m}$ (%)	D50 ( $\mu\text{m}$ )
1	88,9	2,1	0,2	25
2	88,1	2,7	0,3	26
3	87,1	2,8	0,2	26
4	88,6	2,4	0,2	25
Média	88,2	2,5	0,2	26

As distribuições granulométricas das quatro amostras de concentrado ficaram bem próximas e dentro da faixa praticada para bombeamento pelo mineroduto, isto é, 86-90% menor que 45 $\mu\text{m}$ , valores máximos de 3,5% maior que 75 $\mu\text{m}$  e 0,3% maior que 150 $\mu\text{m}$ . O valor de D50 das partículas foi cerca de 25 $\mu\text{m}$ , que caracteriza o material como lama.

## 5.2 CARACTERÍSTICAS DA POLPA

A concentração mássica das amostras de polpa foi ajustada inicialmente para 70%p/p, como descrito no Capítulo 4. Durante o período de 24 horas de agitação, houve perda de uma pequena fração de água da polpa por evaporação, provocando alteração da concentração mássica final. Os valores determinados para a porcentagem de sólidos das amostras de polpa após a agitação são apresentados na Tabela V.6.

Os valores de pH das amostras de polpa foram determinados antes e após o período de 24 horas de agitação. Os resultados de pH são apresentados na Tabelas V.7.

Tabela V.6 – Concentração mássica das amostras de polpa depois de agitar (DA).

Teste	Amostra	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PoliDADMAC	1-DA	70,4	70,6	70,1	70,3	70,4
Epi/DMA	2-DA	71,7	71,4	71,4	71,4	71,2
Amido	3-DA	70,6	70,9	71,2	70,9	71,0
CMC	4-DA	71,4	71,5	71,7	71,8	70,8

Tabela V.7 – pH das amostras de polpa antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA).

Teste	Amostra	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PoliDADMAC	1-AA	9,4	9,3	9,2	8,8	11,7
	1-DA	8,8	8,9	8,7	8,4	11,1
Epi/DMA	2-AA	9,2	9,2	9,0	8,6	11,8
	2-DA	8,8	8,8	8,6	8,3	11,1
Amido	3-AA	9,5	9,5	9,8	10,3	11,7
	3-DA	9,0	9,0	9,2	9,4	10,8
CMC	4-AA	9,9	9,8	9,8	9,7	11,6
	4-DA	9,1	9,2	9,1	9,2	10,7

Exceto para o teste com amido, pode-se perceber que o pH das amostras das cubas 2 a 4 foi reduzido na medida em que a dosagem dos reagentes aumentou, devido à maior quantidade de água adicionada através da solução preparada do reagente. O amido foi gelatinizado com soda, o que justifica a elevação do pH com o aumento da dosagem. As únicas amostras que tiveram o pH ajustado na etapa de dosagem de reagentes de bombeamento foram as amostras da cuba 5, através da adição de cal. De acordo com a metodologia proposta, o pH destas amostras deveria ter sido ajustado para 11,6.



Considerando o transporte por mineroduto e a recomendação de pH mínimo de bombeamento de 10,5, a utilização de quaisquer destes reagentes implicaria na correção de pH, com soda, por exemplo.

Após o período de agitação, percebe-se uma redução de pH devido ao envelhecimento da polpa. No estudo das propriedades de concentrados de minérios de ferro da Samarco Mineração realizado por SAMPAIO (2002), avaliou-se a alteração das concentrações de alumínio, cálcio, ferro, fósforo, manganês, sódio e sílica na água da polpa antes e após um período de 24 horas de agitação. Observou-se que o envelhecimento da polpa estava relacionado à solvatação e à adsorção dos íons  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  na interface, além de contribuição da sílica gel carregada negativamente e de espécies aniônicas de ferro e manganês. A adsorção dos complexos formados reduziu a quantidade de hidroxilas livres no sistema provocando redução de pH e dispersão do sistema por estabilização eletrostática.

### 5.3 VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO E CLARIFICAÇÃO DA ÁGUA

Os resultados do teste de sedimentação das amostras de concentrado antes e depois do período de agitação são apresentados na Tabela V.8, em termos de velocidade inicial de sedimentação. As leituras realizadas durante os testes são apresentadas no Anexo A. A Tabela V.9 mostra a classificação referente à clarificação da água sobrenadante dos testes de sedimentação realizados antes e após o período de agitação da polpa.

Os resultados de velocidade de sedimentação para o branco (cuba 1) foram semelhantes nos quatro testes realizados, como esperado. Os valores iniciais ficaram na faixa de 0,12 a 0,18cm/s, mas após o período de agitação as velocidades foram elevadas para a faixa de 0,28 a 0,47cm/s. Este aumento da taxa de sedimentação deve-se principalmente à cinética de adsorção do floculante na superfície das partículas.

Tabela V.8 – Velocidade inicial de sedimentação das amostras de concentrado antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA), em centímetros por segundo.

Teste	Amostra	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PolyDADMAC	1-AA	0,19	0,18	0,24	0,17	0,18
	1-DA	0,28	0,30	0,17	0,19	0,20
Epi/DMA	2-AA	0,12	0,12	0,24	0,17	0,19
	2-DA	0,34	0,34	0,18	0,21	0,24
Amido	3-AA	0,13	0,13	0,16	0,21	0,18
	3-DA	0,44	0,40	0,45	0,44	0,25
CMC	4-AA	0,14	0,13	0,06	0,03	0,16
	4-DA	0,47	0,46	0,44	0,28	0,24

Tabela V.9 – Clarificação da água sobrenadante após os testes de sedimentação realizados com as amostras de concentrado antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA).

Teste	Amostra	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PolyDADMAC	1-AA	--	--	++	+	++
	1-DA	--	--	-	++	++
Epi/DMA	2-AA	--	--	++	+	++
	2-DA	--	--	-	++	++
Amido	3-AA	--	--	--	-	++
	3-DA	--	--	--	--	++
CMC	4-AA	--	--	--	--	++
	4-DA	--	--	--	--	++

-- péssima; - ruim; + boa; ++ ótima.

No processamento mineral, o tempo de residência e as condições de aplicação dos reagentes no espessador permitem que o equilíbrio de adsorção seja alcançado e que a floculação das partículas seja eficiente. A metodologia adotada para a etapa de espessamento neste estudo não propiciou as mesmas condições para se atingir o equilíbrio, ou seja, para provocar a floculação das partículas de maneira eficiente, mas o equilíbrio foi alcançado nos instantes iniciais de agitação da polpa nas cubas.

O aumento da velocidade de sedimentação pode estar, ainda, relacionado à configuração do floculante utilizado no espessamento da amostra. Em ausência de agitação, este permanece em forma de um emaranhado na superfície da partícula. Ao ser submetido à agitação, há uma orientação da molécula no sentido do cisalhamento, de maneira que suas cadeias se estendem projetando alças e caudas na fase aquosa. Assim, a formação de pontes torna-se mais eficiente e há redução da resistência ao escoamento, favorecendo a sedimentação.

Durante o período de agitação, é razoável admitir que houve quebra das cadeias da poliacrilamida e dispersão das partículas devido ao envelhecimento da polpa, o que levaria a uma diminuição da velocidade de sedimentação. No entanto, este efeito não se tornou aparente, pois o efeito das alterações ocorridas em função do equilíbrio de adsorção e da alteração na configuração das cadeias do floculante foi predominante no resultado final.

Os resultados da cuba 2, que recebeu baixa dosagem (5g/t) dos reagentes alternativos, ficaram muito próximos dos resultados do branco. À medida que a dosagem dos reagentes foi elevada, diferentes comportamentos foram observados.

A adição dos coagulantes PolyDADMAC e Epi/DMA na dosagem de 100g/t (cuba 3) parece ter sido suficiente para provocar a coagulação das partículas de modo a acelerar a velocidade de sedimentação a 0,24cm/s antes da agitação. A dosagem mais elevada de 300g/t (cuba 4) pode ter sido excessiva, o que levou a uma redução da velocidade novamente. Ao fim do período de agitação, os resultados do teste de sedimentação

foram invertidos, ou seja, as amostras da cuba 4 passam a apresentar velocidades mais elevadas do que as amostras da cuba 3.

Há uma indicação de que a coagulação dos sistemas da cuba 3 alcançou o nível máximo antes da agitação mas, devido ao envelhecimento da polpa, houve redução da velocidade de sedimentação após o período de agitação. Os dados de clarificação da água suportam esta afirmativa, pois mostram que a turbidez da água das amostras da cuba 3 se elevou após a agitação. Por outro lado, inicialmente, a superdosagem na cuba 4 não permitiu que a agregação ocorresse de maneira desejável devido, provavelmente, à reversão do potencial zeta. Porém, após a agitação da polpa, o sistema atingiu o equilíbrio em estado coagulado. Analisando também os dados de clarificação da água, percebe-se que a turbidez, neste caso, foi reduzida após a agitação. Deste modo, é natural que a velocidade de sedimentação das amostras da cuba 4 seja mais elevada do que das amostras da cuba 3 ao fim do período de agitação.

As amostras contendo cal (cuba 5) e alta dosagem dos coagulantes PolyDADMAC e Epi/DMA (cuba 4 dos Testes 1 e 2) apresentaram resultados mais estáveis de velocidade de sedimentação: inicialmente na faixa de 0,16 a 0,19cm/s e, posteriormente, elevando-se pouco para a faixa de 0,19 a 0,25cm/s. Entretanto, comparando estes resultados com o resultado obtido para o branco após o período de agitação, observa-se que os primeiros são bem mais baixos.

No caso da coagulação provocada pelos sais quaternários de amônio, é razoável atribuir este efeito à adsorção competitiva entre estes e a poliacrilamida. Os primeiros podem se adsorver muito mais rapidamente na superfície dos sólidos devido ao menor tamanho e à força eletrostática atrativa. Além disso, a concentração dos coagulantes é extremamente mais elevada do que a do floculante. Sabe-se, no entanto, que coagulantes não são eficientes para elevar a velocidade de sedimentação da polpa. Os mesmos argumentos podem ser apresentados ao comparar os resultados das cubas 3 dos Testes 1 e 2 com o resultado do branco após a agitação. Em presença de cal, observa-se que a eficiência de floculação da poliacrilamida é também reduzida, embora o mecanismo de ação conjunta dos dois reagentes não tenha sido identificado.

O mecanismo de coagulação pode ser confirmado através da clarificação da água das amostras contendo elevada dosagem de PoliDADMAC, Epi/DMA e cal, que foi classificada como boa ou ótima inicialmente e como ótima após a agitação.

No teste com amido, a velocidade de sedimentação antes do período de agitação aumentou com as dosagens de 100 e 300g/t (cubas 3 e 4, respectivamente), mas manteve-se, ainda, relativamente baixa. Posteriormente, a velocidade de sedimentação alcançou valores próximos dos valores do branco. Os mesmos argumentos apresentados para o aumento de velocidade de sedimentação da cuba 1 podem ser utilizados para as amostras contendo amido. O alcance do equilíbrio de adsorção e a nova configuração adquirida por suas cadeias propiciou condições mais adequadas para floculação. Quanto mais estendida a cadeia do polímero para a solução, maior a eficiência da floculação, i.e., maior a velocidade de sedimentação. Novamente, o efeito da quebra das cadeias do polímero e do envelhecimento da polpa não se tornou aparente após a agitação.

No teste com CMC, a velocidade de sedimentação chegou a valores de 0,06cm/s e 0,03cm/s nas cubas 3 e 4 antes de agitar. Pode-se atribuir a taxa extremamente baixa de sedimentação à repulsão entre as partículas pelos mecanismos de dispersão por estabilização estérica ou por depleção e ainda à viscosidade elevada da fase aquosa. Por ser constituída de cadeias longas, a CMC torna-se mais suscetível à quebra quando submetidas à agitação. Este pode ter sido um fator benéfico do ponto de vista de eficiência de floculação, ou seja, a redução do impedimento estérico favoreceu a formação de pontes, levando ao aumento da velocidade de sedimentação. No entanto, a amostra da cuba 4 ainda apresentou velocidade de sedimentação bem inferior à do branco devido à dosagem excessiva.

#### 5.4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Os dados de tensão de cisalhamento e de viscosidade aparente referentes às taxas de cisalhamento na faixa de  $350\text{s}^{-1}$  a  $600\text{s}^{-1}$  são apresentados no Anexo B. Para todas as amostras, foi possível ajustar os dados com o modelo de plástico de Bingham, porém,

na maioria dos casos, a tensão limite de escoamento foi anulada, indicando comportamento Newtoniano. Os parâmetros reológicos calculados são apresentados nas Tabelas V.10 a V.13. Vale mencionar que não foi possível realizar leituras em uma faixa mais baixa de taxa de cisalhamento devido às limitações do reômetro utilizado. Deste modo, não foi possível identificar o comportamento pseudoplástico para as amostras floculadas, como indicado na literatura. Os testes que apresentaram valores mais baixos de tensão de cisalhamento apresentaram coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para ajuste linear inferior a 95%, aparentemente indicando o modelo dilatante como mais apropriado. Sabe-se, no entanto, que a menor viscosidade destas amostras propicia um erro de leitura devido à condição de turbulência entre os cilindros concêntricos do reômetro. Deste modo, o modelo dilatante seria equivocadamente aplicado. Estes dados foram descartados e aparecem em cor cinza nas Tabelas V10 a V13.

Com o objetivo de comparar os resultados, utilizou-se apenas um parâmetro reológico: a viscosidade aparente das amostras de concentrado para a taxa de cisalhamento de  $350\text{s}^{-1}$  nas primeiras horas de agitação do material. Optou-se por este valor, pois foi a taxa de cisalhamento mais baixa obtida no reômetro utilizado. Desta forma, aproxima-se mais da condição de bombeamento por mineroduto e, ainda, reduz-se a possibilidade da medição ter sido feita em regime turbulento. A Tabela V.14 apresenta os valores calculados antes do período de agitação e após 3 horas de agitação (representado por DA). Este foi o período máximo em que foi possível realizar leituras em condições adequadas para a maioria das amostras. A temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , aproximadamente a temperatura média da polpa no mineroduto, foi utilizada para padronizar os valores de viscosidade plástica e aparente. O cálculo para padronização foi feito com base nos dados de viscosidade da água em função da temperatura.

Tabela V.10 – Parâmetros reológicos do Teste 1 (PoliDADMAC).

Parâmetros Reológicos	Antes de agitar					Após 2h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	17,9	20,0	19,8	16,4	17,6	12,2	14,4	15,3	16,2	16,6
$\tau_0$ (Pa)	0,41	0	0,49	0	0,16	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	99,7	99,8	99,6	99,3	99,9	92,3	99,4	98,2	96,9	98,9
T (°C)	23,3	21,4	21,7	22,4	22,3	24,1	22,6	23,4	23,4	23,4
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	15,4	16,5	16,4	13,8	14,8	10,7	12,2	13,2	14,0	14,3
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	19,3	20,0	21,6	16,3	18,2	10,7	14,0	14,5	15,3	15,9
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	16,6	16,5	18,0	13,8	15,3	9,4	11,8	12,5	13,2	13,8
Parâmetros Reológicos	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	12,3	14,0	14,9	15,4	13,8	10,9	11,7	13,6	14,2	15,6
$\tau_0$ (Pa)	0	0	0	0	0,76	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	88,5	98,2	97,2	96,7	99,3	87,4	88,9	92,7	92,9	95,9
T (°C)	25,5	23,3	24,1	24,4	23,9	28,6	25,0	25,7	26,5	24,8
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	11,1	12,1	13,1	13,6	12,1	10,58	10,5	12,4	13,2	13,9
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	9,7	13,1	14,1	14,5	15,9	-	10,2	12,0	12,4	14,6
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	8,8	11,3	12,4	12,8	13,9	-	9,1	10,9	11,5	13,0

Tabela V.11 – Parâmetros reológicos do Teste 2 (Epi/DMA).

Parâmetros Reológicos	Antes de agitar					Após 2h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	14,8	14,9	16,9	16,8	18,5	13,4	13,2	15,7	15,8	16,8
$\tau_0$ (Pa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	95,9	98,9	99,7	98,1	98,7	89,9	92,5	98,6	98,4	98,2
T (°C)	22,1	22,0	21,9	21,9	22,3	22,8	22,8	22,8	23,1	23,3
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	12,4	12,5	14,2	14,0	15,6	11,4	11,2	13,4	13,5	14,5
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	13,9	14,4	17,3	16,1	17,9	10,9	11,1	15,1	14,8	15,9
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	11,6	12,0	14,4	13,4	15,1	9,3	9,5	12,9	12,7	13,7
Parâmetros Reológicos	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	13,0	12,2	14,3	15,2	16,8	12,6	12,2	15,0	15,8	15,6
$\tau_0$ (Pa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	89,0	89,9	99,0	97,2	94,5	85,67	89,9	97,9	96,1	95,7
T (°C)	23,1	23,1	23,0	23,1	23,1	23,6	24,9	24,2	24,1	23,8
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	11,1	10,5	12,2	13,0	14,4	10,9	10,9	13,2	13,9	13,6
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	10,3	9,9	13,6	14,4	15,2	9,8	9,9	13,8	14,3	14,2
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	13,6	8,5	11,6	12,3	13,0	8,5	8,9	12,1	12,6	12,4



Tabela V.12 – Parâmetros reológicos do Teste 3 (amido).

Parâmetros Reológicos	Antes de agitar					Após 2h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	17,1	17,1	18,7	20,7	18,5	13,4	13,1	12,1	12,6	13,6
$\tau_o$ (Pa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	99,8	99,6	98,1	98,7	98,0	94,7	91,5	89,1	90,1	98,6
T (°C)	23,1	23,1	23,3	23,7	23,3	24,2	24,4	25,6	25,0	24,1
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	14,7	14,7	16,1	18,0	15,9	11,8	11,6	11,0	11,3	11,9
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	17,2	16,5	18,0	20,3	18,0	11,7	10,9	9,5	10,1	13,1
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	14,7	14,1	15,5	17,7	15,5	10,3	9,6	8,6	9,1	11,5
Parâmetros Reológicos	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	12,2	12,8	11,8	12,6	14,9	12,3	12,4	12,3	11,6	15,6
$\tau_o$ (Pa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	90,3	91,8	86,4	88,9	96,9	89,4	91,7	85,3	86,6	92,8
T (°C)	24,6	24,4	25,1	24,7	24,2	25,6	25,8	26,8	25,9	26,0
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	10,8	11,3	10,6	11,2	13,1	11,17	11,3	11,5	10,6	14,3
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	-	10,5	-	9,9	13,5	9,86	10,2	-	-	13,5
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	-	9,3	-	8,8	11,9	8,99	9,3	-	-	12,4

Tabela V.13 – Parâmetros reológicos do Teste 4 (CMC).

Parâmetros Reológicos	Antes de agitar					Após 2h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	16,2	16,3	21,4	32,4	18,3	13,1	14,3	14,1	19,5	15,0
$\tau_o$ (Pa)	0	0,05	0	0,26	0,31	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	99,0	99,9	99,5	99,6	99,8	95,2	92,3	93,8	96,1	99,6
T (°C)	23,3	23,1	23,1	23,3	23,2	24,3	23,8	24,7	24,6	24,2
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	14,0	14,0	18,4	27,9	15,7	11,6	12,5	12,5	17,3	13,2
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	15,8	16,5	21,8	33,7	18,9	11,4	12,0	12,7	17,9	15,1
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	13,6	14,1	18,7	29,0	16,3	10,0	10,5	11,3	15,9	13,3
Parâmetros Reológicos	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
$\eta_{PL}$ (mPa.s)	12,3	12,9	14,0	18,6	16,4	12,3	12,2	12,2	17,9	15,8
$\tau_o$ (Pa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$R^2$ (%)	87,9	88,9	92,8	99,3	97,7	90,8	86,4	86,0	98,4	96,9
T (°C)	25,0	24,2	24,9	25,2	24,1	26,3	24,7	25,2	25,5	24,9
$\eta_{PL}$ (mPa.s) - 30°C	11,0	11,3	12,5	16,7	14,4	11,35	10,9	11,0	16,2	14,1
$\eta$ (mPa.s) - 350/s	9,7	10,4	11,9	18,3	15,5	-	9,8	9,6	16,8	14,5
$\eta$ (mPa.s) - 350/s - 30°C	8,7	9,2	10,6	16,5	13,6	-	8,7	8,6	15,2	12,9

Tabela V.14 – Viscosidade aparente das amostras de concentrado para a taxa de cisalhamento de  $350\text{s}^{-1}$ , na temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , antes de agitar (AA) e após 3 horas de agitação (DA), em milipascal x segundo.

Teste	Amostra	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PoliDADMAC	1-AA	16,6	16,5	18,0	13,8	15,3
	1-DA	*	11,3	12,4	12,8	13,9
Epi/DMA	2-AA	11,6	12,0	14,4	13,4	15,1
	2-DA	*	*	11,6	12,3	13,0
Amido	3-AA	14,7	14,1	15,5	17,7	15,5
	3-DA	*	*	*	*	11,9
CMC	4-AA	13,6	14,1	18,7	29,0	16,3
	4-DA	*	*	*	16,5	13,6

\* dados descartados.

Pode-se perceber que o comportamento reológico de todas as amostras alterou-se com o tempo de agitação. Foi observado o fenômeno de tixotropia, ou seja, redução de viscosidade com o tempo de cisalhamento. Nos testes com os brancos (cuba 1), com baixas dosagens dos reagentes (cuba 2), com amido e com dosagem média de CMC, a redução de viscosidade foi marcante, a ponto de invalidar várias leituras de tensão de cisalhamento pelo motivo mencionado anteriormente. Estas alterações são discutidas nos parágrafos seguintes.

A redução de viscosidade das amostras da cuba 1 (branco) deve-se ao desemaranhamento das cadeias da poliacrilamida e ao envelhecimento da polpa, mas também pode ser devido à cinética de adsorção deste floculante na superfície das partículas, como citado anteriormente. Ao ser adicionado, a concentração do adsorvato é máxima no meio líquido, mas reduz gradativamente em função do tempo. Em um determinado momento atinge-se o equilíbrio de adsorção. Desta forma, é esperado que a resistência do fluido ao escoamento seja reduzida com o tempo de agitação, já que o

floculante é transferido da fase líquida para a superfície dos sólidos. A baixa dosagem de reagente na cuba 2 não afetou significativamente os resultados em relação à cuba 1.

A alteração no comportamento reológico das amostras coaguladas com cal (cuba 5) e com dosagens média e alta de PolyDADMAC e Epi/DMA (cubas 3 e 4 dos Testes 1 e 2) pode ser atribuída ao envelhecimento da polpa. No caso das cubas 4 e 5, a diminuição de viscosidade não foi tão significativa. Como sugerido na análise dos dados de velocidade de sedimentação, a adsorção preferencial dos coagulantes deixou uma maior concentração de poliacrilamida na água, mantendo a viscosidade mais elevada.

No teste com amido, as amostras das cubas 2, 3 e 4 apresentaram viscosidades gradativamente mais elevada antes da agitação, de acordo com o aumento de dosagem, como esperado. No entanto, da mesma forma como ocorreu com a poliacrilamida, a agitação do material pode ter propiciado a transferência do reagente para a superfície dos sólidos e a extensão das cadeias, resultando em menor resistência ao escoamento. Além disso, a quebra das cadeias do amido pode ter provocado redução de viscosidade.

O teste com CMC apresentou resultados semelhantes aos do teste com amido, porém apresentou valores iniciais de viscosidade significativamente mais elevados para as cubas 3 e 4. Naturalmente, o efeito inicial da CMC foi mais pronunciado, já que é constituída de cadeias significativamente mais longas do que o amido. A quebra das cadeias com a agitação pode justificar a redução posterior de viscosidade das amostras. A única amostra que manteve a viscosidade elevada, superior à da amostra de referência, após agitação, foi a amostra da cuba 4, ou seja, a amostra que recebeu 300g/t de CMC.

Os resultados dos testes de reologia estão coerentes com os resultados dos testes de sedimentação apresentados no item anterior.

## 5.5 COMPACTAÇÃO DO SEDIMENTO

Os resultados dos testes de penetração das amostras de concentrado antes e depois do período de agitação são apresentados na Tabela V.15.

Excetuando-se o resultado obtido para a dosagem mais alta de CMC, todos os demais resultados foram considerados aceitáveis. Em alguns casos, o valor inicial de compactação excede o valor de referência (50g). Entretanto, é razoável tolerar uma diferença de até 10g em função dos erros de medição inerentes à metodologia. Assim, a única condição indesejável é a condição da amostra da cuba 4 do Teste 4, que indicou alta compactação do sedimento após repouso da polpa, tanto antes do período de agitação quanto depois.

Tabela V.15 – Compactação das amostras de concentrado antes de agitar (AA) e depois de agitar (DA) em termos de peso necessário para penetração total, em gramas.

Teste	Amostra	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PolyDADMAC	1-AA	55	45	45	50	35
	1-DA	20	20	20	20	20
Epi/DMA	2-AA	45	35	35	35	25
	2-DA	20	20	20	20	20
Amido	3-AA	55	55	60	50	30
	3-DA	40	30	40	45	25
CMC	4-AA	60	60	60	80	40
	4-DA	20	30	50	90	20

É interessante notar que em todos os casos, exceto para a dosagem mais alta de CMC, o valor de compactação manteve-se baixo ou sofreu redução considerável após o período de agitação.

## 5.6 PROBABILIDADE DE FORMAÇÃO DE *PLUG*

Os resultados do teste de ângulo de repouso das amostras de concentrado após o período de agitação são apresentados na Tabela V.16 em termos dos parâmetros *a* e *b* (Figura 4.5).

Tabela V.16 – Valores dos parâmetros *a* e *b* medidos nos testes de ângulo de repouso das amostras de concentrado, em centímetros.

Teste	Parâmetro	Branco	5g/t	100g/t	300g/t	Cal
		Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
PolyDADMAC	<i>a</i>	1,4	1,5	1,5	2,0	2,1
	<i>b</i>	32	28	22	0	0
Epi/DMA	<i>a</i>	1,3	1,5	1,6	1,4	1,8
	<i>b</i>	34	39	16	0	0
Amido	<i>a</i>	1,2	1,3	1,1	1,7	1,7
	<i>b</i>	37	39	26	43	0
CMC	<i>a</i>	1,2	1,3	1,1	0,8	2,1
	<i>b</i>	34	37	40	40	0

Como descrito no capítulo de metodologia, a ausência de entupimento no teste de ângulo de repouso é caracterizada pelo valor nulo do parâmetro *b*. Normalmente, o parâmetro *a* apresenta valores mais elevados quando *b* = 0, devido ao escoamento de menor quantidade de material para a parte mais baixa do tubo, mas os resultados mostram que um parâmetro pode ser independente do outro.

A maioria das amostras apresentou ocorrência de entupimento no teste de ângulo de repouso. As únicas amostras que indicaram baixa probabilidade de formação de *plug* no mineroduto foram as amostras de referência e as amostras dosadas com 300g/t de PolyDADMAC e 300g/t Epi/DMA. Os dados obtidos no teste de sedimentação, principalmente os relacionados à clarificação da água, indicam que estas amostras estavam coaguladas.

## CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diferentemente da floculação, a coagulação agrega as partículas ultrafinas e coloidais de minério de maneira eficiente. Esta afirmativa foi comprovada através dos resultados de clarificação da água nos testes de sedimentação.

Do ponto de vista da mecânica dos fluidos, aplicada para bombeamento de sistemas heterogêneos como a polpa de minério de ferro, deve-se distinguir o veículo do material transportado. Considera-se que o primeiro seja composto pelo fluido de transporte e pela fração de partículas de minério de tamanho tal que formam juntamente com o líquido um sistema homogêneo. Os demais sólidos, facilmente separáveis do líquido, constituem outra fase e são carregados pelo veículo (WASP *et al*, 1977). Tendo em vista a existência destas duas fases, pode-se dizer que a coagulação proporciona a remoção de partículas do veículo para a fase sólida, deixando-o com características mais semelhantes às do fluido de transporte ou, no caso do mineroduto, da água.

É importante mencionar que os concentrados de minério de ferro com elevado teor de hematita especular e baixo teor de goethita encontrados nas minas de Germano e Fazendão não apresentam formação de *plug* no teste de ângulo de repouso, mesmo sem adição de reagentes de bombeamento. Ainda, a Samarco Mineração processou o minério da mina de Germano por vários anos sem registrar ocorrência de entupimento no mineroduto, exceto em uma ocasião em que a granulometria das partículas estava fora de especificação, extremamente grosseira. Estes concentrados praticamente não geram finos no estágio de moagem secundária devido ao baixo teor de PPC e, após a sedimentação destes materiais, observa-se que a água sobrenadante é quase isenta de turbidez. Em concentrados com teores mais baixos de hematita especular e mais altos de goethita, como o concentrado produzido na Samarco atualmente e objeto deste estudo, este efeito foi obtido pelo mecanismo de coagulação.

## CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES

Após a realização dos testes e análise dos resultados, as seguintes conclusões podem ser tiradas para a polpa de minério de ferro bombeada pelo Mineroduto Samarco.

- 1) A adição de PoliDADMAC, Epi/DMA, cal ou amido pode elevar a velocidade de sedimentação da polpa inicialmente, mas, após ser submetida a um período de agitação, diferentes mudanças podem ocorrer. Quando há adição de 300g/t de PoliDADMAC ou de Epi/DMA ou a adição de cal até pH de 11,6 não há alterações significativas, pois a elevada dosagem dos coagulantes impede que a floculação seja eficiente. Já em ausência destes coagulantes ou em presença apenas de amido, a velocidade de sedimentação torna-se extremamente mais elevada. A adição de 100g/t ou 300g/t de CMC de cadeia longa reduz drasticamente a velocidade de sedimentação da polpa devido à repulsão entre as partículas e à elevada viscosidade da polpa, provocada pelo excesso de reagente. Após o período de agitação, a quebra das cadeias reduz a repulsão entre as partículas e a viscosidade da polpa, logo, a velocidade de sedimentação é elevada. No entanto, permanece ainda mais baixa em relação à polpa sem adição de reagentes de bombeamento.
- 2) Com adição de 300g/t de PoliDADMAC, 300g/t de Epi/DMA ou em pH de 11,6 ajustado com cal, a clarificação da água sobrenadante da polpa após o teste de sedimentação é classificada como ótima, tanto antes quanto depois do período de agitação, devido à coagulação das partículas ultrafinas e coloidais. Em dosagens menores dos coagulantes ou em presença dos flocculantes (amido e CMC), a clarificação é péssima ou ruim após a agitação, pois não há neutralização total de cargas.
- 3) A viscosidade da polpa é reduzida após agitação, independentemente da adição ou não de reagentes de bombeamento ou da dosagem aplicada. Entretanto, a redução é menos intensa para a polpa coagulada com PoliDADMAC, Epi/DMA ou cal. Em presença de amido e CMC, a polpa apresenta viscosidade inicial mais



elevada, porém sofre alterações marcantes ao ser submetida à agitação. Ainda assim, a superdosagem de CMC de cadeia longa apresentou viscosidade elevada após o período de agitação.

- 4) A amostra utilizada neste estudo apresentou compactação aceitável mesmo sem adição dos reagentes de bombeamento. Normalmente, a compactação da polpa é reduzida após a agitação, porém no caso da adição de 300g/t de CMC, a compactação tornou-se elevada e indesejável.
- 5) Os resultados dos testes de reologia obtidos com o auxílio do Rheomat R-180 não mostraram relação direta entre a probabilidade de formação de *plug* no mineroduto e o comportamento reológico da polpa neste estudo. Por outro lado, o estado de agregação das partículas ultrafinas e coloidais presentes na polpa, observado através da clarificação da água, determinou a formação ou ausência de *plug* no teste de ângulo de repouso. As amostras que apresentaram água turva após o teste de sedimentação formaram *plug* e as amostras que obtiveram ótima clarificação da água não apresentaram entupimento.
- 6) A coagulação é o mecanismo responsável por reduzir a probabilidade de entupimento da polpa após as paradas do mineroduto. Assim, a cal pode ser substituída por PoliDADMAC ou por Epi/DMA na dosagem de 300g/t. Já a adição dos flocculantes não proporciona esta alteração na característica da polpa. Portanto, não é recomendável a substituição da cal por amido ou CMC.
- 7) Mesmo quando a tipologia do minério é desfavorável à operação segura e eficiente do mineroduto, esta pode ser viabilizada através da utilização de reagentes coagulantes.

## **CAPÍTULO 8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS**

A adição de leite de cal à polpa transportada pelo Mineroduto Samarco provoca incrustações nos tanques de armazenamento do sistema de bombeamento. Eventualmente, há o destacamento de pequenas placas de incrustação do costado dos tanques, que são impedidas de entrar no mineroduto, pois ficam retidas nos cestos de proteção instalados na sucção das estações de bombas. No entanto, quando há falha no sistema de proteção, o material grosseiro entra no mineroduto, deposita-se e gera aumento de perda de carga, resultando em perda de produção.

As tubulações de recirculação de água de processo na unidade de pelotização tornaram-se completamente incrustadas após a adoção da cal como reagente de bombeamento em 2000. Desde então, aplica-se o dióxido de carbono em alguns pontos estratégicos do sistema de água de processo para amenizar o problema. Além disso, a manutenção do sistema foi intensificada.

A reação dos íons cálcio com o tecido dos filtros na unidade de pelotização provoca degradação e, mesmo após o reforço mecânico dos tecidos, a demanda de mão de obra para troca dos setores foi significativamente elevada.

A necessidade de encontrar alternativas para substituição da cal tornou-se, então, evidente. Os reagentes que atuam exclusivamente como floculantes são facilmente encontrados, mas não são recomendados para substituição, de acordo com os resultados obtidos neste estudo. Os principais coagulantes disponíveis no mercado apresentam várias incompatibilidades com o processo da Samarco, seja por questões ambientais ou por questões relacionadas à integridade do mineroduto. Este estudo apresenta duas alternativas técnicas, o PoliDADMAC e a Epi/DMA, que atendem a todos os critérios de aceitação estabelecidos de acordo com as condições de processamento e transporte de polpa da Samarco. Além disso, a elucidação do mecanismo responsável por conferir à polpa as características necessárias para uma operação segura e eficiente do mineroduto permite a busca direcionada de outros reagentes alternativos.

## CAPÍTULO 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A influência da tipologia do minério de ferro no comportamento reológico da polpa e em outras características de bombeamento não foi estudada com o objetivo de encontrar explicações para o fato de alguns minérios apresentarem baixo potencial de entupimento e outros não, independentemente da adição de reagentes de bombeamento. Sugere-se, então, o estudo de diferentes tipos de minério de ferro para confirmar a suposição de que a geração de partículas finas e ultrafinas na etapa de remoagem do concentrado determina a probabilidade formação de *plug* no mineroduto. Deve-se buscar a correlação entre variáveis relacionadas à composição mineralógica e química do minério, como teor de hematita especular, goethita e PPC, e variáveis de bombeamento de polpa.

Outra sugestão é a verificação em campo, através da utilização de Test Loop, dos resultados encontrados em laboratório. Deve-se bombear a polpa de minério de ferro com adição dos coagulantes estudados (PoliDADMAC e Epi/DMA) no circuito de teste para confirmação da relação entre a probabilidade de formação de *plug* indicada pelo teste de ângulo de repouso e a ocorrência ou não de entupimento. Para atingir este objetivo, é necessário que o *loop* possua um trecho inclinado, que represente os locais do mineroduto onde a inclinação favorece obstruções após as paradas do sistema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. e BRANDÃO, P. R. G. Determinação do potencial zeta. In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, 1990, São Paulo. *Anais*. São Paulo: EPUSP, 1990. p. 231-247.
- BALAJEE, S. R. e IWASAKI, I. Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores. *Society of Mining Engineers, AIME. Transactions*, vol. 244, p.401, dezembro, 1969.
- BARNES, H. A. e WALTERS, K. The yield stress myth? *Rheologica Acta*, vol 24, n° 4, julho, 1985.
- BLACK, A. P., BIRKNER, F. B. e MORGAN, J. J. *Journal AWWA*, vol. 57, p.1547, 1965.
- BRANDÃO, P. R. G. *Agregação e dispersão*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002 (Notas de aula).
- CHAPLIN, M. *Water structure and science*. Disponível na Internet via WWW. URL:<http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>. Arquivo capturado em 01 de setembro de 2008.
- DRZYMALA, J. e FUERSTENAU, D. W. Adsorption of polyacrylamide, partially hydrolyzed polyacrylamide and polyacrylic acid on ferric oxide and silica. In: Y. A. ATTIA. *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1987. pp.45-60.
- FARINATO, R. S., CALBICK, J., SORCI, G. A., FLORENZANO, F. H. e REED, W. F. Online monitoring of the final, divergent growth phase in the step-growth polymerization of polyamines. *Macromolecules*, vol. 38, no 4, pp. 1148-1158, 2004.

- GREGORY, J. Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 42, n° 2, pp.448-456, fevereiro, 1973.
  
- GUIMARÃES, J. E. P. *A cal: fundamentos e aplicações na Engenharia Civil*. 2ª Ed. São Paulo: Pini, 2002. 341 p.
  
- HOGG, R. Flocculation and dewatering. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 58, n° 1-4, pp.223–236, 2000.
  
- HUNTER, R. J. *Introduction to modern colloid science*. 1ª Ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. 352p. (Oxford Science Publications)
  
- JINESCU, V. V. The rheology of suspensions. *Int. Chemical Engineering*, vol. 14, n° 3; pp.397-420, 1974.
  
- JOBLING, S. Improved starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*, vol. 7, n° 2, pp.210-218, abril, 2004.
  
- JONES, F., FARROW, J. B. e BRONSWIJK, W. Flocculation of hematite in synthetic Bayer liquors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 142., n° 1, p.65-73, novembro, 1998.
  
- JONES, R. L., MARWOOD, T. M. e HORSLEY, R. R.. Red mud rheology; the behaviour of iron(III) oxide suspensions in strongly alkaline solutions. In: Progress and Trends in Rheology, 4, 1994, Sevilla. *Proceedings of the Fourth European Rheology Conference*. Darmstadt: Steinkopff, 1994. p.660-662.
  
- KÄSTNER, U., HOFFMANN, H., DÖNGES, R. e HILBIG, J. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, n° 123-124, pp.307-328, 1997

- KIM, Y. H. *Coagulants and flocculants*; theory and practice, 1<sup>a</sup> Ed. Littleton: Tall Oaks Publishing, Inc., 1995. 85p.
  
- KIRWAN, L. J. An Investigation of polyacrylate adsorption onto hematite. Perth: Curtin University of Technology, 2002, 191p. (Tese, Doutorado em Química Aplicada).
  
- KISSA, E. *Dispersions*; characterization, testing and measurement. 1<sup>a</sup> Ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. 724p. (Surfactant Science Series, vol. 84).
  
- KITCHENER, J. A. Principles of action of polymeric flocculants. *British Polymer Journal*, vol. 4, pp.217-229, 1972.
  
- KLEIN, B. *Rheology of mineral suspensions*. Curso Interno da Samarco Mineração S.A., 2002 (Apostila de curso).
  
- LA MER, V. K. & HEALY, T. W. The role of filtration in investigating flocculation and redispersion of colloidal dispersions. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, n<sup>o</sup> 11, pp.2417-2420, novembro, 1963.
  
- LI, J. Y. e YEH, A. I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*, vol. 50, n<sup>o</sup> 3, pp.141-148, novembro, 2001.
  
- LINS, F. A. F. *Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000. 29p. (Série Tecnologia Mineral, n<sup>o</sup> 78).
  
- LIU, Y. Z. e LASKOWSKI J. S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces; an acid/base interaction. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 60, n<sup>o</sup> 3-4, pp.229-245, dezembro, 2000.
  
- LORENZELLI, V., BUSCA, G. e SHEPPARD, N. Infrared study of the surface reactivity of hematite. *Journal of Catalysis*, vol. 66, n<sup>o</sup> 1, p.28-35, novembro, 1980.

- LUCKHAM, P. F. & ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspension, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 82, pp.43-92, outubro, 1999.
  
- LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A. e ALMEIDA, S. L. M.. *Tratamento de Minérios*. 4ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, dezembro, 2004. 867p. Cap. 14.
  
- MABIRE, F., AUDEBERT, R. e QUIVORON, C. Flocculation properties of some water-soluble cationic copolymers toward silica suspensions: a semiquantitative interpretation of the role of molecular weight and cationicity through a “patchwork” model. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 97, nº 1, pp.120-136, Janeiro, 1984.
  
- MACÊDO, J. A. B. *Águas e águas*, 2ª Ed. Belo Horizonte: Conselho Regional de Química, 2004. 977p.
  
- MACHADO, G. O. *Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada*. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2000. 102p. (Dissertação, Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais).
  
- MAGDASSI, S. e RODEL, B. Flocculation of montmorillonite dispersions based on surfactant-polymer interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 119, pp. 51-56, 1996.
  
- MEGGER, T. G. *The Rheology Handbook*, 2ª Ed. Norwich: William Andrew Publishing, 2006. 252p.
  
- NOZAIC, D. J., FREESE, S. D. & THOMPSON, P. Longterm experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water. *Water Science and Technology: Water Supply*, vol. 1, nº 1, pp. 43-50, 2001.

- OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G. e PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e empacotamento de partículas; princípios e aplicações em processamento cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224p. Cap. 3.
- PAVANELLI, G. *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001. 216p. (Dissertação, Mestrado em Hidráulica e Saneamento).
- PARKER, R. e RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch, *Journal of Cereal Science*, vol 34, pp.1-17, 2001.
- PEREIRA, E. *Química dos polímeros e aplicações*. Disponível Internet via WWW. URL: <http://www.systemmud.com.br/index.php?PG=literatura>. Arquivo capturado em 17 de outubro de 2006.
- PIPELINE SYSTEMS INC., *Laboratory tests procedures (60-G-M-06)*, 1997.
- REERINK, H e OVERBEEK, J. Th. G. Discussions. *Faraday Society*, vol. 18, n° 74, 1954.
- ROCHESTER, C. H. e TOPHAM, S. A. Infrared study of surface hydroxyl groups on hematite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 75, p.1073-1088, 1979.
- SAMPAIO, D. A. *Estudo das propriedades de concentrados de minério de ferro da Samarco Mineração S. A. e sua influência no potencial de entupimento do mineroduto*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. 158p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- SCHRAMM, G. *A practical approach to rheology and rheometry*. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 1994. 290p.



- SHAW, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry* (Colloid and Surface Engineering). 4<sup>a</sup> ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- SOMASUNDARAN, P., HEALY, T. W. e FUERTENAU, D. W. The aggregation of colloidal alumina dispersion by adsorbed surfactant ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 22, n<sup>o</sup> 6, pp.599-605, dezembro, 1966.
- STEFFE, J. F. *Rheological methods in food process engineering*. 2<sup>a</sup> ed. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.
- STUMM, W. *Chemistry of the solid-water interface*, New York: Wiley-Interscience Publication, 1992.
- SUEYOSHI, K. H. *Propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonita aditivadas com poliacrilamida e cloreto de sódio*, Campinas: UNICAMP, 1994. 105p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Petróleo).
- SWIFT, J. D., SIMIC, K., JOHNSTON, R. R. M., FAWELL, P. D. e FARROW, J. B. A study of the polymer flocculation reaction in a linear pipe with a focused beam reflectance measurement probe. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 73, n<sup>o</sup> 2-4, pp.103-118, February, 2004
- TERPSTRA, K. H., PEX, P. P. A. C. e VRIES, A. H. *Ceramic Processing*. London: Chapman & Hall, 1995. 232p. Cap. 3.
- VALADÃO, G. E. S. *Minério de ferro: processo de obtenção e sua utilização na siderurgia*. 6.3 – Separação sólido líquido. Disponível na Internet via WWW.URL: [http://www.demin.ufmg.br/nova/arquivos/3/sep\\_sol\\_liq.pdf](http://www.demin.ufmg.br/nova/arquivos/3/sep_sol_liq.pdf). Arquivo capturado em 25 de fevereiro de 2008.

- VERRAL K., WARWICK, P. e FAIRHURST, A. Application of Schulze-Hardy rule to haematite and haematite/humate colloid stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 150, pp.261-273, maio, 1999.
  
- WEISSEBORN, P. K WARREN, L. J. e DUNN, J. G. Selective flocculation of ultrafine iron ore; 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 99, n° 1, pp.11-27, junho, 1995.
  
- WIKIPÉDIA. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina\\_principal](http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina_principal). Arquivo capturado em 11 de outubro de 2006.
  
- ZHAO, H., LUAN, Z., GAO, B. e YUE, Q. Synthesis and flocculation properties of poly(diallyldimethyl ammonium chloride – vinyl trimethoxysilane) and poly(diallyldimethyl ammonium chloride – acrylamide – vinyl trimethoxysilane). *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 84, pp.335-342, 2002.
  
- ZHOU, Z., BOGER, D. V., SCALES, P. J. & HEALY, T. W. Shear and compressional rheology principles in ceramic processing. In: HACKLEY V.A., SOMASUNDARAN P. e LEWIS J.A. *Polymers in Particulate Systems; Properties and Applications*, Surfactant Science Series. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002. Vol. 104, cap. 6, pp.157-196.

**ANEXO A**  
**RESULTADOS DOS TESTES DE SEDIMENTAÇÃO**

Tabela A.1 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 1 (PoliDADMAC) antes do período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	355,0	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	1000	999	999	998	999	355,0	355,9	354,6	354,3	352,1
0,50	999	998	998	997	998	354,6	355,6	354,3	353,9	351,8
0,75	998	996	996	996	997	354,3	354,9	353,6	353,6	351,4
1,00	997	994	993	994	996	353,9	354,2	352,5	352,9	351,1
1,25	993	992	989	993	993	352,5	353,4	351,1	352,5	350,0
2,00	990	990	987	991	990	351,5	352,7	350,4	351,8	349,0
3,00	985	983	980	988	986	349,7	350,2	347,9	350,7	347,6
4,00	979	979	971	983	981	347,5	348,8	344,7	349,0	345,8
5,00	974	973	967	979	977	345,8	346,7	343,3	347,5	344,4
10,0	949	942	933	954	952	336,9	335,6	331,2	338,7	335,6
15,0	921	920	881	932	929	327,0	327,8	312,8	330,9	327,5
20,0	896	893	848	904	902	318,1	318,2	301,0	320,9	318,0
30,0	844	843	785	858	849	299,6	300,4	278,7	304,6	299,3
45,0	782	771	772	770	768	277,6	274,7	274,1	273,4	270,7
60,0	767	756	770	750	760	272,3	269,4	273,4	266,3	267,9
90,0	759	748	764	743	753	269,4	266,5	271,2	263,8	265,4
120,0	756	747	763	743	753	268,4	266,2	270,9	263,8	265,4

Tabela A.2 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 1 (PoliDADMAC) após o período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	355,0	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	998	997	999	999	999	354,3	355,2	354,6	354,6	352,1
0,50	996	992	998	998	998	353,6	353,4	354,3	354,3	351,8
0,75	993	988	998	996	997	352,5	352,0	354,3	353,6	351,4
1,00	990	985	996	994	995	351,5	351,0	353,6	352,9	350,7
1,25	986	980	992	990	990	350,0	349,2	352,2	351,5	349,0
2,00	980	974	990	988	988	347,9	347,0	351,5	350,7	348,3
3,00	973	964	985	982	982	345,4	343,5	349,7	348,6	346,2
4,00	962	958	980	977	977	341,5	341,3	347,9	346,8	344,4
5,00	953	948	973	971	970	338,3	337,8	345,4	344,7	341,9
10,0	915	905	949	946	943	324,8	322,5	336,9	335,8	332,4
15,0	880	865	926	920	917	312,4	308,2	328,7	326,6	323,2
20,0	840	820	897	891	889	298,2	292,2	318,4	316,3	313,4
30,0	768	735	854	833	831	272,6	261,9	303,2	295,7	292,9
45,0	695	665	783	742	740	246,7	236,9	278,0	263,4	260,9
60,0	695	665	710	697	684	246,7	236,9	252,1	247,4	241,1
90,0	695	665	698	696	682	246,7	236,9	247,8	247,1	240,4
120,0	695	665	698	696	682	246,7	236,9	247,8	247,1	240,4

Tabela A.3 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 2 (Epi/DMA) antes do período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	1000	999	999	1000	999	336,3	355,9	354,6	355,0	352,1
0,50	999	999	998	999	998	336,0	355,9	354,3	354,6	351,8
0,75	998	998	997	998	996	335,6	355,6	353,9	354,3	351,1
1,00	997	997	996	996	995	335,3	355,2	353,6	353,6	350,7
1,25	993	994	990	994	992	333,9	354,2	351,5	352,9	349,7
2,00	991	992	988	991	990	333,3	353,4	350,7	351,8	349,0
3,00	988	988	980	983	983	332,3	352,0	347,9	349,0	346,5
4,00	984	984	974	979	979	330,9	350,6	345,8	347,5	345,1
5,00	980	980	969	975	973	329,6	349,2	344,0	346,1	343,0
10,0	962	962	937	950	946	323,5	342,8	332,6	337,3	333,5
15,0	946	948	906	928	920	318,1	337,8	321,6	329,4	324,3
20,0	930	931	872	905	892	312,8	331,7	309,6	321,3	314,4
30,0	892	902	790	857	834	300,0	321,4	280,5	304,2	294,0
45,0	826	856	762	789	760	277,8	305,0	270,5	280,1	267,9
60,0	782	793	760	743	730	263,0	282,5	269,8	263,8	257,3
90,0	762	760	756	738	738	256,3	270,8	268,4	262,0	260,1
120,0	756	749	754	737	736	254,2	266,9	267,7	261,6	259,4

Tabela A.4 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 2 (Epi/DMA) após o período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	998	992	999	999	999	335,6	353,4	354,6	354,6	352,1
0,50	996	986	998	998	998	335,0	351,3	354,3	354,3	351,8
0,75	992	980	998	996	996	333,6	349,2	354,3	353,6	351,1
1,00	989	977	996	993	994	332,6	348,1	353,6	352,5	350,4
1,25	982	972	993	990	991	330,2	346,3	352,5	351,5	349,3
2,00	978	968	990	988	986	328,9	344,9	351,5	350,7	347,6
3,00	968	958	987	982	980	325,5	341,3	350,4	348,6	345,5
4,00	959	948	980	977	972	322,5	337,8	347,9	346,8	342,6
5,00	948	940	977	970	966	318,8	334,9	346,8	344,4	340,5
10,0	900	893	950	942	934	302,7	318,2	337,3	334,4	329,2
15,0	850	850	927	912	903	285,9	302,9	329,1	323,8	318,3
20,0	798	800	902	882	872	268,4	285,0	320,2	313,1	307,4
30,0	690	665	858	807	807	232,0	236,9	304,6	286,5	284,5
45,0	689	665	790	712	690	231,7	236,9	280,5	252,8	243,2
60,0	689	665	729	710	688	231,7	236,9	258,8	252,1	242,5
90,0	689	665	726	708	685	231,7	236,9	257,7	251,3	241,5
120,0	689	665	724	707	685	231,7	236,9	257,0	251,0	241,5

Tabela A.5 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 3 (amido) antes do período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	355,0	355,0	355,0	352,5
0,25	1000	1000	999	999	999	336,3	355,0	354,6	354,6	352,1
0,50	999	999	998	998	999	336,0	354,6	354,3	354,3	352,1
0,75	998	999	997	997	998	335,6	354,6	353,9	353,9	351,8
1,00	996	998	996	995	997	335,0	354,3	353,6	353,2	351,4
1,25	993	997	993	990	993	333,9	353,9	352,5	351,5	350,0
2,00	990	993	991	987	990	332,9	352,5	351,8	350,4	349,0
3,00	987	990	988	980	986	331,9	351,5	350,7	347,9	347,6
4,00	982	987	982	974	980	330,2	350,4	348,6	345,8	345,5
5,00	979	983	979	969	976	329,2	349,0	347,5	344,0	344,0
10,0	960	968	956	942	949	322,8	343,6	339,4	334,4	334,5
15,0	940	949	933	911	923	316,1	336,9	331,2	323,4	325,4
20,0	923	932	909	879	899	310,4	330,9	322,7	312,0	316,9
30,0	890	897	867	819	850	299,3	318,4	307,8	290,7	299,6
45,0	830	840	803	788	810	279,1	298,2	285,1	279,7	285,5
60,0	793	787	771	779	794	266,7	279,4	273,7	276,5	279,9
90,0	777	750	764	775	789	261,3	266,3	271,2	275,1	278,1
120,0	770	746	760	772	788	259,0	264,8	269,8	274,1	277,8



Tabela A.6 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 3 (amido) após o período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	997	997	993	993	999	335,3	355,2	352,5	352,5	352,1
0,50	995	993	985	985	998	334,6	353,8	349,7	349,7	351,8
0,75	990	990	978	978	997	332,9	352,7	347,2	347,2	351,4
1,00	985	987	972	972	995	331,3	351,7	345,1	345,1	350,7
1,25	978	982	967	967	990	328,9	349,9	343,3	343,3	349,0
2,00	971	978	958	958	988	326,5	348,5	340,1	340,1	348,3
3,00	968	966	942	942	980	325,5	344,2	334,4	334,4	345,5
4,00	947	952	930	930	973	318,5	339,2	330,2	330,2	343,0
5,00	935	941	918	918	965	314,4	335,3	325,9	325,9	340,2
10,0	860	890	860	860	931	289,2	317,1	305,3	305,3	328,2
15,0	800	830	800	800	895	269,0	295,7	284,0	284,0	315,5
20,0	740	790	740	740	860	248,9	281,5	262,7	262,7	303,2
30,0	676	673	655	655	786	227,3	239,8	232,5	232,5	277,1
45,0	676	670	655	655	692	227,3	238,7	232,5	232,5	243,9
60,0	676	670	655	655	691	227,3	238,7	232,5	232,5	243,6
90,0	676	670	655	655	690	227,3	238,7	232,5	232,5	243,2
120,0	676	670	655	655	690	227,3	238,7	232,5	232,5	243,2

Tabela A.7 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 4 (CMC) antes do período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	356,3	355,0	355,0	352,5
0,50	999	999	999	1000	999	336,0	355,9	354,6	355,0	352,1
0,75	998	998	999	999	998	335,6	355,6	354,6	354,6	351,8
1,00	997	997	998	999	996	335,3	355,2	354,3	354,6	351,1
1,25	994	995	997	998	993	334,3	354,5	353,9	354,3	350,0
2,00	991	992	996	998	990	333,3	353,4	353,6	354,3	349,0
3,00	989	989	994	997	984	332,6	352,4	352,9	353,9	346,9
4,00	984	985	992	996	979	330,9	351,0	352,2	353,6	345,1
5,00	980	980	990	996	973	329,6	349,2	351,5	353,6	343,0
10,0	960	963	981	991	952	322,8	343,1	348,3	351,8	335,6
15,0	940	949	973	987	934	316,1	338,1	345,4	350,4	329,2
20,0	917	928	966	982	914	308,4	330,6	342,9	348,6	322,2
30,0	872	890	950	974	870	293,3	317,1	337,3	345,8	306,7
45,0	809	830	926	961	793	272,1	295,7	328,7	341,2	279,5
60,0	760	771	899	950	753	255,6	274,7	319,1	337,3	265,4
90,0	741	735	840	928	748	249,2	261,9	298,2	329,4	263,7
120,0	740	732	804	898	747	248,9	260,8	285,4	318,8	263,3

Tabela A.8 – Dados de deslocamento da interface nos testes de sedimentação do Teste 4 (CMC) após o período de agitação.

Tempo (min)	Altura da Interface (ml)					Altura da Interface (mm)				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
0	1000	1000	1000	1000	1000	336,3	356,3	355,0	355,0	352,5
0,25	996	997	997	998	999	335,0	355,2	353,9	354,3	352,1
0,50	992	994	993	996	998	333,6	354,2	352,5	353,6	351,8
0,75	988	991	990	994	996	332,3	353,1	351,5	352,9	351,1
1,00	983	988	988	992	993	330,6	352,0	350,7	352,2	350,0
1,25	975	982	982	988	990	327,9	349,9	348,6	350,7	349,0
2,00	968	976	976	985	987	325,5	347,7	346,5	349,7	347,9
3,00	950	965	963	977	979	319,5	343,8	341,9	346,8	345,1
4,00	938	950	948	968	971	315,4	338,5	336,5	343,6	342,3
5,00	925	938	935	958	963	311,1	334,2	331,9	340,1	339,5
10,0	855	870	880	920	930	287,5	310,0	312,4	326,6	327,8
15,0	790	810	820	880	898	265,7	288,6	291,1	312,4	316,5
20,0	720	740	750	840	861	242,1	263,7	266,3	298,2	303,5
30,0	648	650	660	760	799	217,9	231,6	234,3	269,8	281,6
45,0	645	649	658	650	700	216,9	231,2	233,6	230,8	246,8
60,0	643	648	658	645	697	216,2	230,9	233,6	229,0	245,7
90,0	643	648	658	640	697	216,2	230,9	233,6	227,2	245,7
120,0	643	648	658	636	697	216,2	230,9	233,6	225,8	245,7

**ANEXO B**  
**RESULTADOS DOS TESTES DE REOLOGIA**

Tabela B.1 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 1 (PoliDADMAC).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	11,3	12,1	12,5	10,1	10,8	8,0	8,8	9,4	10,2	10,2	8,0	8,8	9,4	10,2	10,2	8,0	8,8	9,4	10,2	10,2
550	10,2	11,0	11,3	9,0	9,8	6,9	7,9	8,6	9,1	9,1	6,9	7,9	8,6	9,1	9,1	6,9	7,9	8,6	9,1	9,1
500	9,3	9,9	10,3	8,2	8,9	6,0	7,2	7,7	8,0	8,4	6,0	7,2	7,7	8,0	8,4	6,0	7,2	7,7	8,0	8,4
450	8,4	8,9	9,2	7,3	8,1	5,3	6,4	6,8	7,0	7,4	5,3	6,4	6,8	7,0	7,4	5,3	6,4	6,8	7,0	7,4
400	7,6	8,0	8,4	6,4	7,2	4,5	5,7	5,9	6,2	6,5	4,5	5,7	5,9	6,2	6,5	4,5	5,7	5,9	6,2	6,5
350	6,8	7,0	7,6	5,7	6,4	3,7	4,9	5,1	5,4	5,6	3,7	4,9	5,1	5,4	5,6	3,7	4,9	5,1	5,4	5,6
Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
600	8,0	8,7	9,3	9,7	9,2	7,2	7,9	8,8	9,2	9,9	7,2	7,9	8,8	9,2	9,9	7,2	7,9	8,8	9,2	9,9
550	7,1	7,7	8,4	8,6	8,2	6,1	6,7	7,7	8,1	8,8	6,1	6,7	7,7	8,1	8,8	6,1	6,7	7,7	8,1	8,8
500	6,2	7,1	7,3	7,6	7,7	5,2	5,6	6,8	7,1	7,7	5,2	5,6	6,8	7,1	7,7	5,2	5,6	6,8	7,1	7,7
450	5,4	6,3	6,6	6,7	7,1	4,7	4,9	5,9	6,1	6,8	4,7	4,9	5,9	6,1	6,8	4,7	4,9	5,9	6,1	6,8
400	4,4	5,4	5,7	5,9	6,3	3,8	4,2	5,0	5,2	5,8	3,8	4,2	5,0	5,2	5,8	3,8	4,2	5,0	5,2	5,8
350	3,4	4,6	5,0	5,1	5,6	-	3,6	4,2	4,4	5,1	-	3,6	4,2	4,4	5,1	-	3,6	4,2	4,4	5,1

Tabela B.2 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 1 (PoliDADMAC).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Viscosidade Aparente (mPa.s)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	18,8	20,2	20,8	16,8	18,0	13,3	14,7	15,7	17,0	17,0	18,8	14,7	15,7	17,0	17,0	13,3	14,7	15,7	17,0	17,0
550	18,5	20,0	20,5	16,4	17,9	12,5	14,3	15,7	16,5	16,6	17,9	14,3	15,7	16,5	16,6	12,5	14,3	15,7	16,5	16,6
500	18,5	19,9	20,6	16,3	17,8	12,1	14,3	15,3	16,1	16,8	17,8	14,3	15,3	16,1	16,8	12,1	14,3	15,3	16,1	16,8
450	18,7	19,7	20,5	16,1	18,1	11,7	14,3	15,0	15,6	16,4	18,1	14,3	15,0	15,6	16,4	11,7	14,3	15,0	15,6	16,4
400	19,0	19,9	21,0	16,1	18,0	11,3	14,2	14,8	15,5	16,1	18,0	14,2	14,8	15,5	16,1	11,3	14,2	14,8	15,5	16,1
350	19,3	20,0	21,6	16,3	18,2	10,7	14,0	14,5	15,3	15,9	18,2	14,0	14,5	15,3	15,9	10,7	14,0	14,5	15,3	15,9
Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Antes de agitar					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação									
600	13,3	14,5	15,5	16,2	15,3	13,3	14,5	15,5	16,2	15,3	11,9	13,1	14,7	15,3	16,4	13,3	14,5	15,5	16,2	15,3
550	12,9	14,0	15,3	15,7	14,9	11,1	12,1	14,1	14,7	16,0	12,9	14,0	15,3	15,7	14,9	11,1	12,1	14,1	14,7	16,0
500	12,5	14,2	14,7	15,1	15,3	10,4	11,3	13,5	14,2	15,4	12,5	14,2	14,7	15,1	15,3	10,4	11,3	13,5	14,2	15,4
450	11,9	14,0	14,6	14,9	15,8	10,4	11,0	13,0	13,6	15,0	11,9	14,0	14,6	14,9	15,8	10,4	11,0	13,0	13,6	15,0
400	10,9	13,6	14,1	14,7	15,8	9,5	10,5	12,5	13,1	14,6	10,9	13,6	14,1	14,7	15,8	9,5	10,5	12,5	13,1	14,6
350	9,7	13,1	14,1	14,5	15,9	-	10,2	12,0	12,4	14,6	9,7	13,1	14,1	14,5	15,9	-	10,2	12,0	12,4	14,6

Tabela B.3 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 2 (Epi/DMA).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	9,4	9,2	10,3	10,5	11,4	8,6	8,3	9,7	9,8	10,4	8,5	7,9	9,0	10,0	9,9	8,3	7,9	8,3	8,9	8,8
550	8,4	8,2	9,4	9,3	10,3	7,6	7,5	8,6	8,7	9,3	6,4	6,2	7,7	7,9	7,8	4,7	4,3	5,8	6,0	6,0
500	7,4	7,5	8,4	8,4	9,2	6,9	6,9	7,8	7,8	8,5	5,6	5,6	6,9	7,0	6,8	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0
450	6,4	6,6	7,6	7,4	8,1	5,9	5,9	7,0	7,1	7,4	4,9	4,3	5,3	5,2	5,6	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0
400	5,6	5,8	6,9	6,5	7,2	4,7	4,8	6,1	6,3	6,5	4,9	5,1	6,0	5,7	6,3	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0
350	4,9	5,1	6,0	5,7	6,3	3,8	3,9	5,3	5,2	5,6										
<b>Taxa de Cisalhamento (<math>s^{-1}</math>)</b>																				
600	8,3	7,9	8,7	9,6	10,8	8,5	7,9	9,0	10,0	9,9	8,3	7,8	8,7	9,6	10,8	8,3	7,8	8,7	9,6	10,8
550	7,8	6,9	7,8	8,4	9,4	7,3	6,9	8,3	8,9	8,8	6,6	6,2	7,1	7,4	8,3	5,6	5,6	6,9	7,0	6,8
500	6,6	6,2	7,1	7,4	8,3	6,4	6,2	7,7	7,9	7,8	4,7	4,3	5,8	6,0	6,0	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0
450	5,6	5,6	6,5	6,7	7,3	5,4	5,6	6,9	7,0	6,8	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0
400	4,7	4,3	5,6	5,9	6,3	4,3	4,3	5,8	6,0	6,0	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0
350	3,6	3,5	4,8	5,0	5,3	3,44	3,5	4,8	5,0	5,0	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0	3,6	3,5	4,8	5,0	5,0

Tabela B.4 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 2 (Epi/DMA).

Taxa de Cisalhamento (s <sup>-1</sup> )	Viscosidade Aparente (mPa.s)														
	Antes de agitar					Após 2h de agitação									
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	15,7	15,4	17,2	17,5	19,0	14,4	13,9	16,2	16,3	17,3	14,4	13,9	16,2	16,3	17,3
550	15,2	14,9	17,1	16,8	18,7	13,8	13,6	15,5	15,9	16,9	13,8	13,6	15,5	15,9	16,9
500	14,7	14,9	16,7	16,7	18,4	13,7	13,7	15,6	15,5	17,0	13,7	13,7	15,6	15,5	17,0
450	14,3	14,7	16,9	16,4	18,1	13,1	13,0	15,6	15,7	16,4	13,1	13,0	15,6	15,7	16,4
400	14,0	14,6	17,1	16,3	18,0	11,8	12,1	15,4	15,7	16,3	11,8	12,1	15,4	15,7	16,3
350	13,9	14,4	17,3	16,1	17,9	10,9	11,1	15,1	14,8	15,9	10,9	11,1	15,1	14,8	15,9
Taxa de Cisalhamento (s <sup>-1</sup> )	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação									
600	13,8	13,2	14,6	16,0	18,0	14,1	13,2	15,0	16,6	16,6	14,1	13,2	15,0	16,6	16,6
550	14,1	12,6	14,2	15,3	17,0	13,3	12,6	15,0	16,2	16,0	13,3	12,6	15,0	16,2	16,0
500	13,2	12,3	14,3	14,9	16,6	12,8	12,3	15,4	15,9	15,5	12,8	12,3	15,4	15,9	15,5
450	12,4	12,4	14,4	14,9	16,2	11,9	12,4	15,3	15,5	15,1	11,9	12,4	15,3	15,5	15,1
400	11,8	10,8	14,1	14,8	15,7	10,9	10,8	14,6	14,9	15,0	10,9	10,8	14,6	14,9	15,0
350	10,3	9,9	13,6	14,4	15,2	9,8	9,9	13,8	14,3	14,2	9,8	9,9	13,8	14,3	14,2



Tabela B.5 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 3 (amido).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	10,4	10,3	11,7	12,8	11,5	8,5	8,3	7,8	8,0	8,4	10,4	10,3	11,7	12,8	11,5	7,5	7,4	6,9	7,2	7,5
550	9,4	9,4	10,3	11,5	10,4	6,8	6,9	6,2	6,5	6,8	9,0	8,6	9,2	10,2	9,0	6,0	5,8	5,4	5,7	6,0
500	8,5	8,6	9,2	10,2	9,0	6,0	6,9	6,2	6,5	6,8	8,1	7,6	8,3	9,1	8,1	5,1	4,7	4,3	4,5	5,3
450	7,7	7,6	8,3	9,1	8,1	4,1	4,7	4,3	4,5	4,6	7,2	6,9	7,3	8,0	7,2	4,1	3,8	3,3	3,5	4,6
400	6,8	6,9	7,3	8,0	7,2															
350	6,0	5,8	6,3	7,1	6,3															
Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	7,8	8,3	7,6	8,0	9,3	7,7	7,9	8,0	7,5	10,0	7,8	8,3	7,6	8,0	9,3	7,7	7,9	8,0	7,5	10,0
550	6,8	7,2	6,7	7,1	8,3	7,2	7,0	7,1	6,7	8,9	6,8	7,2	6,7	7,1	8,3	7,2	7,0	7,1	6,7	8,9
500	6,1	6,4	6,0	6,7	7,5	6,4	6,4	6,0	6,0	7,8	6,1	6,4	6,0	6,7	7,5	6,4	6,4	6,0	5,9	7,8
450	5,3	5,6	4,9	5,5	6,5	5,4	5,4	5,1	4,9	6,8	5,3	5,6	4,9	5,5	6,5	5,4	5,4	5,1	4,9	6,8
400	4,2	4,9	3,9	4,6	5,8	4,4	4,6	4,1	3,8	5,7	4,2	4,9	4,6	4,6	5,8	4,4	4,6	4,1	3,8	5,7
350		3,7		3,5	4,7	3,45	3,6			4,7		3,7		3,5	4,7	3,45	3,6			4,7

Tabela B.6 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 3 (amido).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Viscosidade Aparente (mPa.s)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação														
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5					
600	17,3	17,2	19,5	21,3	19,2	14,2	13,8	13,0	13,3	14,0	17,0	17,1	18,7	20,9	18,9	13,7	13,5	12,5	13,1	13,6
500	17,1	17,2	18,4	20,4	18,1	13,6	13,7	12,4	13,1	13,5	17,1	17,1	18,3	20,3	18,0	13,4	13,0	12,0	12,6	13,3
400	17,1	17,3	18,3	20,1	18,0	12,7	11,7	10,7	11,2	13,2	17,1	17,1	18,3	20,1	18,0	12,7	11,7	10,7	11,2	13,2
350	17,2	16,5	18,0	20,3	18,0	11,7	10,9	9,5	10,1	13,1	17,2	17,2	18,0	20,3	18,0	11,7	10,9	9,5	10,1	13,1
Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Após 3h de agitação					Após 5h de agitação														
600	13,0	13,8	12,7	13,4	15,5	12,8	13,2	13,3	12,4	16,7	12,1	12,8	11,9	13,4	14,9	12,9	12,8	12,0	11,7	15,7
550	12,3	13,1	12,2	12,9	15,1	13,1	12,7	12,9	12,2	16,1	11,9	11,9	10,9	12,2	14,5	10,9	12,0	11,4	10,9	15,0
500	12,1	12,8	11,9	13,4	14,9	10,5	11,5	10,2	9,6	14,2	10,5	10,5	9,8	11,4	14,4	10,9	11,5	10,2	9,6	14,2
450	11,9	12,5	10,9	12,2	14,5	9,9	10,2	9,5	13,5	13,5	10,5	10,5	10,5	9,9	13,5	9,9	10,2	10,2	9,9	13,5
400	10,5	12,3	9,8	11,4	14,4	10,5	10,5	10,2	9,6	14,2	10,5	10,5	9,8	11,4	14,4	10,9	11,5	10,2	9,6	14,2
350		10,5		9,9	13,5	9,9	10,2	9,5	13,5	13,5	9,9	10,2	9,5	13,5	13,5	9,9	10,2	9,5	13,5	13,5

Tabela B.7 – Dados de tensão de cisalhamento do Teste 4 (CMC).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	10,0	9,9	13,0	19,9	11,3	8,3	9,0	9,1	12,3	9,1	8,3	9,0	9,1	12,3	9,1	8,3	9,0	9,1	12,3	9,1
550	8,9	9,1	11,7	18,1	10,3	7,3	8,2	8,1	11,0	8,2	7,3	8,2	8,1	11,0	8,2	7,3	8,2	8,1	11,0	8,2
500	8,1	8,1	10,5	16,2	9,5	6,5	7,4	6,8	9,8	7,5	6,5	7,4	6,8	9,8	7,5	6,5	7,4	6,8	9,8	7,5
450	7,1	7,4	9,5	14,7	8,5	5,8	6,3	6,0	8,5	6,7	5,8	6,3	6,0	8,5	6,7	5,8	6,3	6,0	8,5	6,7
400	6,3	6,6	8,5	13,2	7,8	5,1	5,2	5,2	7,4	5,9	5,1	5,2	5,2	7,4	5,9	5,1	5,2	5,2	7,4	5,9
350	5,5	5,8	7,6	11,8	6,6	4,0	4,2	4,4	6,3	5,3	4,0	4,2	4,4	6,3	5,3	4,0	4,2	4,4	6,3	5,3
Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Após 3h de agitação					Após 2h de agitação					Após 5h de agitação									
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	8,09	8,46	8,64	11,4	10,1	7,7	8,1	8,3	10,9	9,6	7,7	8,1	8,3	10,9	9,6	7,7	8,1	8,3	10,9	9,6
550	7,1	7,4	8,1	10,1	9,3	6,7	7,2	6,9	10,0	8,8	6,7	7,2	6,9	10,0	8,8	6,7	7,2	6,9	10,0	8,8
500	6,3	6,6	7,3	9,3	8,2	6,4	6,1	6,1	9,1	8,3	6,4	6,1	6,1	9,1	8,3	6,4	6,1	6,1	9,1	8,3
450	5,5	5,6	6,2	8,4	7,1	5,4	5,2	5,4	8,1	6,9	5,4	5,2	5,4	8,1	6,9	5,4	5,2	5,4	8,1	6,9
400	4,3	4,5	5,1	7,3	6,3	4,3	4,2	4,2	6,9	6,1	4,3	4,2	4,2	6,9	6,1	4,3	4,2	4,2	6,9	6,1
350	3,4	3,7	4,2	6,4	5,4	3,4	3,4	3,4	5,9	5,1	3,4	3,4	3,4	5,9	5,1	3,4	3,4	3,4	5,9	5,1

Tabela B.8 – Resultados de viscosidade aparente do Teste 4 (CMC).

Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
	Antes de agitar					Após 2h de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação				
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	16,7	16,5	21,7	33,2	18,8	13,8	15,1	15,2	20,5	15,2	13,8	15,1	15,2	20,5	15,2	13,8	15,1	15,2	20,5	15,2
550	16,2	16,5	21,3	32,9	18,7	13,3	14,9	14,7	20,0	14,7	13,3	14,9	14,7	20,0	14,7	13,3	14,9	14,7	20,0	15,0
500	16,1	16,3	21,0	32,4	19,0	13,0	14,7	13,6	19,6	13,6	13,0	14,7	13,6	19,6	13,6	13,0	14,7	13,6	19,6	15,0
450	15,9	16,5	21,2	32,7	18,9	13,0	14,1	13,3	19,0	13,3	13,0	14,1	13,3	19,0	13,3	13,0	14,1	13,3	19,0	14,8
400	15,9	16,5	21,3	33,0	19,4	12,8	13,0	13,1	18,4	13,1	12,8	13,0	13,1	18,4	13,1	12,8	13,0	13,1	18,4	14,7
350	15,8	16,5	21,8	33,7	18,9	11,4	12,0	12,7	17,9	12,7	11,4	12,0	12,7	17,9	12,7	11,4	12,0	12,7	17,9	15,1
Taxa de Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Tensão de Cisalhamento (Pa)																			
Cisalhamento ( $s^{-1}$ )	Antes de agitação					Após 3h de agitação					Após 5h de agitação									
	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5	Cuba 1	Cuba 2	Cuba 3	Cuba 4	Cuba 5
600	13,5	14,1	14,4	19,0	16,8	12,9	13,6	13,8	18,2	16,1	12,9	13,6	13,8	18,2	16,1	12,9	13,6	13,8	18,2	16,1
550	12,9	13,4	14,8	18,4	16,9	12,2	13,0	12,6	18,2	15,9	12,2	13,0	12,6	18,2	15,9	12,2	13,0	12,6	18,2	15,9
500	12,5	13,2	14,5	18,6	16,4	12,8	12,2	12,1	18,2	16,5	12,8	12,2	12,1	18,2	16,5	12,8	12,2	12,1	18,2	16,5
450	12,2	12,5	13,8	18,7	15,8	11,9	11,5	12,0	17,9	15,3	11,9	11,5	12,0	17,9	15,3	11,9	11,5	12,0	17,9	15,3
400	10,7	11,3	12,8	18,2	15,8	10,7	10,5	10,6	17,3	15,3	10,7	10,5	10,6	17,3	15,3	10,7	10,5	10,6	17,3	15,3
350	9,7	10,4	11,9	18,3	15,5	-	9,8	9,6	16,8	14,5	-	9,8	9,6	16,8	14,5	-	9,8	9,6	16,8	14,5